

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ
ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ
ЕКОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ**

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчально-методичний посібник для студентів,
які навчаються за спеціальністю 101 «Екологія»,
освітня програма «Інженерна екологія та ресурсозбереження»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2020

Теоретичні аспекти електрохімічних методів аналізу екологічних систем [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 101«Екологія» / КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад. : О. В. Кофанова, Н. А. Гуц. Електронні текстові дані (1 файл : 1,37 Мбайт). Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. 74 с.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 3 від 28.11.2019 р.)
за поданням Вченої ради Інституту енергозбереження та енергоменеджменту
(протокол № 6 від 25 листопада 2019 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ ЕКОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ

У навчально-методичному посібнику приділена увага роз'ясненню основ теоретичної електрохімії, її фундаментальних понять та уявлень, що є важливими для розуміння процесів та явищ, що відбуваються у навколишньому природному середовищі, а також під час виробничих процесів, зокрема у гірничій справі. Особливу увагу надається процесам електрохімічної корозії металів і сплавів та способам боротьби з нею, оскільки ці процеси обов'язково потрібно враховувати при наземному та підземному будівництві споруд, у гідрології, під час електрохімічної очистки питних, стічних та шахтних вод, створенні безвідходних виробництв, побудові приладів для контролю при використанні електрохімічних методів дослідження за рівнем забруднення геосфер Землі, зокрема, атмосфери, ґрунтів й ґрунтового покриву, поверхневих і підземних вод тощо. Для більш поглибленого засвоєння навчального матеріалу у кожному розділі наведено приклади розв'язування типових завдань, а також питання для самоконтролю й завдання для самостійної роботи студентів.

Навчальне видання призначене для студентів-екологів, а також може бути корисним для студентів, які навчаються за спеціальностями 141 "Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка", 144 "Теплоенергетика", 184 "Гірництво", студентів інших технічних і хімічних спеціальностей першого бакалаврського та другого магістерського рівнів освіти. Навчальний посібник є допоміжним виданням для успішного засвоєння навчального матеріалу з таких дисциплін, як "Хімія з основами біогеохімії", "Геоенергетика", "Фізико-хімічні методи аналізу навколишнього середовища", "Урбоенергетика", "Екологія людини", "Хімія навколишнього середовища", "Біохімія" тощо. Матеріали посібника можуть бути використані для курсового й дипломного проектування.

Укладачі : Кофанова Олена Вікторівна, д-р пед. наук, канд.хім.наук, проф., проф.,

Гуц Неля Анатоліївна, ст. викладач

Відповідальний редактор Кофанов Олексій Євгенович, к.т.н., к.е.н., ст. викладач

Рецензент Толстопалова Наталія Михайлівна, канд. хім. наук, доц., завідувач кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології КПІ ім. Ігоря Сікорського

© Кофанова О. В., Гуц Н. А., 2020

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020

ЗМІСТ

ВСТУП	3
1. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ	5
1.1 Електродні потенціали, класифікація електродів, які застосовуються для аналізу екологічних систем	5
1.2 Хімічні джерела струму	12
1.2.1 Гальванічні елементи	14
1.2.2 Акумулятори	17
1.2.3 Паливні елементи	27
1.3 Приклади розв'язування типових завдань	30
1.4. Завдання для самостійної роботи	40
1.5. Питання для самоконтролю	43
2. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ	45
2.1 Умови перебігу та основні рівняння електрохімічної корозії металів	45
2.2 Приклади розв'язування типових завдань	48
2.3. Завдання для самостійної роботи	51
2.4. Питання для самоконтролю	54
3. ЕЛЕКТРОЛІЗ РОЗЧИНІВ ТА РОЗПЛАВІВ	55
3.1 Теоретичні основи електролізу	55
3.2 Приклади розв'язування типових завдань	57
3.3. Завдання для самостійної роботи	65
3.4. Питання для самоконтролю	67
ВИКОРИСТАНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА	68
ДОДАТКИ	69

ВСТУП

У навчально-методичному посібнику роз'яснюються найважливіші питання теоретичної електрохімії, її фундаментальних понять та уявлень, що є необхідними для розуміння процесів і явищ, що відбуваються у довколишньому природному середовищі, а також під час виробничих процесів, зокрема у гірничій справі. Особливу увагу приділено процесам електрохімічної корозії металів і сплавів та способам боротьби з нею, оскільки ці процеси обов'язково потрібно враховувати при наземному й підземному будівництві споруд, електрохімічній очистці питних, стічних і шахтних вод, побудові приладів для контролю при використанні електрохімічних методів дослідження за рівнем забруднення геосфер Землі, зокрема, атмосфери, літосфери та гідросфери.

На перший план серед багатьох питань сьогодення, особливо на фоні зростання кількості міст і промислових підприємств, чисельності населення тощо постає завдання збереження й охорони довколишнього середовища, раціонального й заощаджувального використання природних ресурсів. Електрохімія вносить значний внесок у покращання стану біосфери, розв'язуючі такі складні задачі, як створення безвідходних виробництв, використання як джерел струму приладів, які не забруднюють навколишнє середовище.

У гірництві все частіше застосовують електрохімічні методи збагачення й переробки руд, контролю та захисту підземних комунікацій від корозії. У промисловості електрохімічні методи використовують при очищенні вод – підземних, поверхневих, шахтних тощо, для утилізації рідких і твердих відходів. Суттєвого значення набувають сучасні електрохімічні методи захисту металів від корозії, а також методи аналізу й контролю рівнів забрудненості довколишнього середовища, зокрема, використання сенсорів, що працюють на електрохімічних принципах.

Для більш поглибленого засвоєння навчального матеріалу у кожному розділі наведено приклади розв'язування типових завдань, а також питання для самоконтролю й завдання для самостійної роботи студентів.

Навчальне видання призначене для студентів-екологів, а також може бути корисним для студентів, які навчаються за спеціальностями 141 "Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка", 144 "Теплоенергетика", 184 "Гірництво", студентів інших технічних і хімічних спеціальностей першого бакалаврського та другого магістерського рівнів освіти.

Навчально-методичний посібник є допоміжним виданням для успішного засвоєння матеріалу з таких дисциплін, як "Хімія з основами біогеохімії", "Геоєкологія", "Фізико-хімічні методи аналізу навколишнього середовища", "Урбоекологія", "Екологія людини", "Хімія навколишнього середовища", "Біохімія" тощо. Матеріали посібника можуть бути використані для курсового й дипломного проектування.

1. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ

Одним із методів дослідження довкілля (атмосфери, поверхневих і підземних вод, ґрунтів тощо) є *електрохімічний метод*. Він базується на хімічних реакціях, унаслідок результаті яких змінюються концентрації іонів (речовин) та їх склад, що відображається на величині фізико-хімічних параметрів стану системи.

Електрохімічний метод має суттєву перевагу над іншими відомими методами. Це інструментальний метод, що використовує на вході електричний струм, потенціал тощо і характеризується достатньою точністю, оскільки базується на фундаментальному законі електрохімії – об'єднаному законі Фарадея. Метод також має високу швидкість відгуку електричного сигналу на виході, що надає змогу використовувати його для автоматизації аналізів компонентів довкілля.

До електрохімічних методів аналізу відносять кондуктометричний аналіз, кулонометрію, потенціометрію, вольтамперометричні методи тощо.

1.1 Електродні потенціали, класифікація електродів, які застосовуються для аналізу екологічних систем

Предметом електрохімії є вивчення процесів взаємоперетворення хімічної та електричної енергії, що реалізуються в *електрохімічних системах*.

До електрохімічних систем відносять первинні та вторинні хімічні джерела струму (скорочено – ХДС), а також паливні елементи (ПЕ). Всі електрохімічні системи складаються із електрода, на якому проходить процес окиснення (*анод*), і електрода, на якому відбувається процес відновлення (*катод*).

Електрод – це пластина з металу або металевий стрижень (провідник I роду), який занурено у розчин (або розтоп) електроліту, тверді йонопровідні електроліти (провідник II роду) тощо.

Первинні ХДС є джерелами струму одноразової дії та працюють до повного використання реагуючих речовин. Це, наприклад, батарейки, що використовуються для роботи годинників, ліхтарів, калькуляторів та інших приладів.

Вторинні ХДС – це джерела струму багаторазової дії, які завдяки оборотності хімічних реакцій можуть накопичувати електричну енергію (заряджатися) і віддавати її (розряджатися) з подальшим використанням. Прикладами таких ХДС можуть бути різноманітні акумулятори (накопичувачі), причому, найпоширенішими є свинцевий та нікель-кадмієвий акумулятори.

Паливні елементи належать до ХДС безперервної дії. На відміну від інших, вони не створюють вібрації, шуму тощо, а електрохімічні процеси в них проходять без значних теплових ефектів. Окисник і відновник подаються у прикатодний та прианодний простори ПЕ, де відбуваються, відповідно, відновлення й окиснення. Окисником може бути, наприклад, кисень, а відновником – водень, пропан тощо.

Розрізняють такі основні типи електродів (додатки 1, 2):

1. *Реагуючі електроди* – вони характеризуються тим, що в електродних реакціях окиснення-відновлення бере участь тверда фаза, зазвичай метал. До таких електродів належать металеві електроди I роду (обернені відносно катіону) і металеві електроди II роду (обернені відносно аніону).

2. *Інертні електроди* (графіт, платина, сплави благородних металів тощо), роль яких полягає у передачі електронів у зовнішнє електричне коло або підводі електронів. До таких електродів належать газові (наприклад, водневий, кисневий, хлорний тощо) та окисно-відновні електроди.

Основним поняттям в електрохімії є поняття "*електродний потенціал*" Φ (вимірюється у Вольтах). Спрощено виникнення електродного потенціалу

можна пояснити таким чином: при зануренні пластинки, наприклад, активного металу у воду або, наприклад, у розчин його солі за рахунок взаємодії полярних молекул води із приповерхневими йонами кристалічної решітки металу на межі поділу фаз (поверхня метал–вода) утворюється "подвійний електричний шар". Він характеризується негативним електричним зарядом, що виникає на поверхні металевої пластинки, та позитивним зарядом у воді біля цієї поверхні. Тобто утворюється плоский конденсатор (подвійний електричний шар), який характеризується різницею електричних потенціалів. Цю різницю електричних потенціалів називають *електродним потенціалом* ϕ .

В електрохімії прийнято записувати умовні *схеми електродів*, наприклад:



де вертикальна риска позначає межу поділу фаз між твердою і рідкою фазами.

У загальному випадку для будь-яких окисно-відновних систем схеми електродів записуються таким чином:

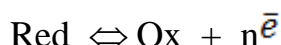


де Red – умовне позначення відновленої форми електрохімічної системи, а Ox – її окисненої форми.

Між окисненою та відновленою формами системи встановлюється динамічна рівновага, яка відображається *рівнянням електродної реакції*:



або



Електродний потенціал ϕ – кількісна величина, яка характеризує здатність окисно-відновної системи до окиснення чи відновлення. При цьому чим менше значення ϕ , тим легше окиснюється відновлена форма системи (Red), а чим ϕ більше, тим легше відбуватиметься процес відновлення окисненої форми (Ox).

Рівняння Нернста описує залежність електродного потенціалу φ від типу окисно-відновної системи, температури та концентрації потенціалутворюючих іонів. Тобто:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}, \quad (1.1)$$

де R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,31 Дж/моль·К; F – стала Фарадея, що дорівнює 96485 Кл/моль, T – температура, К; n – кількість електронів, що беруть участь у електродному процесі, $\varphi_{\text{Ox/Red}}^0$ – стандартний електродний потенціал електрохімічної системи, В; а $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$ – концентрації, відповідно, окисненої і відновленої форм системи.

За стандартних термодинамічних умов ($P = 101,34$ кПа, $T = 298,15$ К) рівняння Нернста перетворюється на таку форму:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}. \quad (1.1a)$$

Для металевих електродів I роду рівняння (1.1a) має вигляд:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]. \quad (1.2)$$

Металеві електроди I роду побудовані таким чином: металева пластинка або стрижень металу занурені у розчин солі того самого металу, і на поверхні поділу фаз утворюється потенціал, величину якого можна розрахувати згідно з рівнянням (1.2). Наприклад, умовна схема нікелевого електроду I роду має такий вигляд:



У випадку металевого електрода II роду, величина електродного потенціалу φ якого залежить від концентрації аніонів у розчині (це, наприклад, хлорсрібний електрод, каломельний та ін.), у рівнянні Нернста перед другим

доданком стоїть знак "мінус". Зокрема, для хлорсрібного електроду це рівняння має вигляд:

$$\varphi_{\text{Ag, AgCl/KCl}} = \varphi^0_{\text{Ag, AgCl|KCl}} - \frac{0,059}{n} \lg [\text{Cl}^-].$$

На прикладі хлорсрібного електроду розглянемо будову електродів II роду: срібний стрижень вкритий поганорозчинною сіллю Аргентуму – AgCl та занурений у розчин солі – калій хлориду KCl, що містить такий самий аніон, що й поганорозчинна сіль металу. Схематично хлорсрібний електрод записують таким чином:



Досить часто електроди цього виду використовують як електроди порівняння, оскільки потенціали таких електродів майже не залежать від концентрації потенціалвизначальних іонів. Зокрема, для хлорсрібного електроду, що містить насичений розчин KCl, маємо електродний потенціал $\varphi \approx \varphi^0 = 0,203 \text{ В}$.

Значення стандартних електродних потенціалів, як правило, розраховують за термодинамічними даними і визначають відносно стандартного потенціалу водневого електроду, який прийнято за умовний нуль потенціалів.

Водневий електрод складається з платинової пластинки, що вкрита губчастою платиною (для збільшення площі поверхні) та занурена у розчин сульфатної кислоти H₂SO₄. Ця платинова пластинка обдувається газуватим воднем, який адсорбується на її поверхні, утворюючи немов би "металічний водень".

Схема водневого електроду та рівняння електродної реакції записуються таким чином:



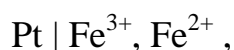
У загальному випадку потенціал водневого електроду розраховується згідно рівняння Нернста (1.1) за формулою:

$$\varphi_{H^+|H_2} = \varphi_{H^+|H_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} . \quad (1.3)$$

Після внесення до рівняння всіх сталих, коефіцієнту перетворення натурального логарифму на десятковий, а також приймаючи $\varphi_{H^+|H_2}^0$ за стандартних умов за умовний нуль, одержуємо формулу для розрахунку потенціалу водневого електроду залежно від зміни рН середовища:

$$\varphi_{H^+|H_2} = 0,059 \lg[H^+] = -0,059 \text{ рН} . \quad (1.3a)$$

Окисно-відновні електроди – це електроди, виготовлені з інертного матеріалу, наприклад платини, що є тільки провідником електричного струму, а окиснена й відновлена форми окисно-відновної електрохімічної системи знаходяться у розчині. Наприклад, схему та рівняння електродної реакції для такого електроду можна записати таким чином:



Потенціометричний метод дослідження за допомогою вимірювання електрорушійної сили (ЕРС) електрохімічної системи надає змогу визначати у розчині концентрації (активності) катіонів і аніонів як залежність сигналу відгуку від логарифму цього параметру, а також рН розчину. Метод зазвичай використовують для розчинів з концентрацією іонів 10^{-5} – 10^{-7} моль/л, а за наявності йонних рівноваг – за ще менших значень концентрацій. Важливою умовою прецизійності методу є відсутність у розчині йонів металів із більшим стандартним електродним потенціалом та супутніх окисно-відновних систем.

Схема для вимірювання електрорушійної сили складається із 2-х електродів:

- 1) електрод, потенціал якого треба виміряти (індикаторний електрод);
- 2) електрод порівняння, потенціал якого відомий.

В якості *індикаторного електрода*, як правило, використовують іонселективні електроди (наприклад, скляний електрод), а до *електродів порівняння* можна віднести хлорсрібний, каломельний електроди, потенціали яких слабо залежать від концентрації аніону.

Таким чином, одержане значення потенціалу індикаторного електроду дозволяє розрахувати активності іонів або їх співвідношення (але не концентрації). Тому потенціометричні вимірювання використовують в основному для вимірювання рН розчину.

Потенціометричне титрування проводять у електрохімічній комірці із 2-х електродів, як було описано раніше. При проведенні титрування індикаторний електрод змінює свій потенціал в залежності від зміни концентрації (активності) йонів у розчині. Отже, потенціометричне титрування проводять до точки еквівалентності, коли спостерігається різка зміна ЕРС, а далі будують графік залежності ЕРС від об'єму доданого розчину титранту та за ним визначають еквівалентну точку титрування.

Вибір індикаторного електроду у потенціометрії залежить від природи іона, який визначають, та типу електрохімічної реакції, що відбувається в розчині. Зокрема, для окисно-відновних систем використовують електроди із благородних металів – срібла, золота, платини тощо. Для реакцій нейтралізації зазвичай застосовують електроди, потенціали яких чутливі до зміни рН середовища – водневий, хінгідронний, сурм'яний електроди. Для реакцій комплексоутворення й осадження використовують електроди, потенціали яких залежать від концентрації (активності) іонів, які беруть участь у цих реакціях.

1.2 Хімічні джерела електричного струму

Учені вважають, що майбутнє людства – у використанні енергії сонця. Спочатку люди використовували сонячну енергію, накопичену рослинами, для отримання тепла і світла. Після відкриття вугілля, газу та нафти настала так звана "ера машин". З цього моменту і до сьогодні людство використовує сонячну енергію, акумульовану задовго до його появи. Завдяки складним хімічним і біохімічним процесам фотосинтезу сонячна енергія накопичувалася у деревині, а потім – у газі, нафті та вугіллі. Саме ці енергоносії є основою нинішньої економіки і бюджету людства. Запаси цих корисних копалин вважаються вичерпними, а, отже, рано чи пізно доведеться шукати інші, альтернативні джерела енергії.

Відповіді на багато питань, пов'язаних з енергетикою майбутнього, вже сьогодні може надати воднева енергетика, що передбачає використання водню як сировини або як енергоносія. При цьому водень можна одержувати різними способами, зокрема, електролізом води, пароводяною конверсією, фотохімічним і термохімічним розкладанням води. В подальшому здобутий водень реагує з киснем, виділяючи при цьому значну кількість тепла, та перетворюється на воду – екологічно чистий продукт реакції згоряння водню.

Окрім того, водень може слугувати хорошим енергоносієм та замінити, наприклад, електрику при передачі енергії на великі відстані. Його, як і електричний струм, можна перетворювати на різноманітні види енергії. Таким чином, у водневій енергетиці водень виконує як функцію палива, так і енергоносія. Однак, перехід на водневу енергетику передбачає масштабне виробництво водню, вирішення проблем його зберігання та розподілу (зокрема, транспортування), а також використання водню для вироблення електричної енергії за допомогою паливних елементів.

Найскладнішою проблемою є зберігання водню. Серед існуючих способів його зберігання найпоширенішим є зберігання у балонах. Наприклад, якщо балон витримує 300 атм, то в ньому можна зберігати ~ 13 % мас. водню по відношенню до маси тари його зберігання; якщо 500 атм, то ~ 11 %. Зокрема, у США розроблено балони, розраховані на 700 атм, і вони зберігають до ~ 9 % водню.

Доцільно зберігати водень саме у зрідженому стані. Вдалими способами зберігання водню є його взаємодія з різними хімічними елементами з утворенням, наприклад, гідридів металів (близько 3 %) чи інтерметалідів (до 5 %). Перспективно зберігати водень у вигляді гідридів вуглецевих наноматеріалів (фулерени, нанотрубки і скляні мікросфери. При цьому важливо узгодити у часі як процеси виробництва водню з традиційного палива, так і процеси його споживання з метою мінімізації потреби у зберіганні водню.

Водень знаходить застосування і в інших галузях економіки, таких як органічний синтез, транспорт, металургія, хімічна й харчова промисловості тощо. Аналізуючи сучасні темпи і масштаби розвитку водневої енергетики, найближчим часом ми зможемо перейти до водневої економіки. Завдання полягає у тому, щоб створити ефективні ПЕ з метою використання водню для отримання електричної енергії.

Світові вчені, фахівці тощо об'єдналися в Міжнародну асоціацію водневої енергетики для розвитку концепцій сонячно-водневого майбутнього людства та вирішення багатьох економічних та екологічних проблем. При цьому необхідно не тільки розробити високоефективні перетворювачі сонячної енергії (такі, що мають високий ККД), а й створити безпечні високоємні акумуляторів енергії, тобто водню.

Для розв'язання першої проблеми перспективно застосовувати електрохімічний спосіб використання накопиченої сонячної енергії у вигляді перетворення хімічної енергії вугілля, нафти, газу, біогазу, водню та інших видів палива на електричну, який реалізується у *хімічних джерелах електричного струму*. Перевагами методу є високий ККД, безшумність, відносна нешкідливість, а також можливість використання, наприклад, у космосі, під водою, в переносних (мобільних) пристроях – комп'ютерах, мобільних телефонах, портативних радіостанціях, на транспорті і таке інше. До ХДС відносять гальванічні елементи, акумулятори і паливні елементи.

1.2.1 Гальванічні елементи

Гальванічний елемент (ГЕ) це пристрій для безпосереднього перетворення частки внутрішньої енергії речовин-реагентів при перебігу окисно-відновної реакції (ОВР) між ними на електричну енергію.

При цьому процеси окиснення (відбуваються на аноді) і відновлення (відбуваються на катоді) повинні бути відокремлені у просторі. Реагенти (окисник і відновник) є складовими гальванічного елемента і витрачаються при його роботі. Отже, після витрачання хоча б одного з реагентів ГЕ припиняє роботу, і такі ГЕ називають *первинними хімічними джерелами електричного струму*, оскільки вони розраховані на одноразове використання.

Гальванічний елемент кількісно характеризується електрорушійною силою (ЕРС або E), розрядною напругою (U), ємністю та енергією, яку він може віддати у зовнішній ланцюг.

Ємність елемента – це кількість електрики, яка віддається джерелом струму при розряді. Вона залежить від кількості реагентів (окисника і відновника), що накопичувані в елементі, еквівалентів цих речовин та ступеня їх перетворення і може обчислюватись за формулою (1.4а), якщо елемент розряджається при постійній силі струму:

$$C_I = I \tau, \text{ А} \cdot \text{с}, \quad (1.4a)$$

а якщо при постійному зовнішньому опорі – то за формулою (1.4б):

$$C_R = \int_0^\tau I d\tau \quad \text{або} \quad 1/R \int_0^\tau U d\tau, \quad (1.4b)$$

де C_I і C_R – ємності гальванічного елемента при сталій силі струму або при сталому зовнішньому опорі, відповідно.

Енергію гальванічного елемента розраховують, якщо елемент розряджається при сталій силі струму, згідно з рівнянням:

$$A_I = I \int_0^\tau U d\tau \approx I U_{\text{сер.}} \tau, \quad (1.5a)$$

а при постійному зовнішньому опорі, згідно з рівнянням:

$$A_R = 1/R \int_0^\tau U^2 d\tau \approx \frac{U_{\text{сер.}}^2}{R} \tau. \quad (1.5б)$$

Енергія ГЕ зростає зі збільшенням кількостей речовин-реагентів і у певних межах – зі зростанням температури. Зростання струму розряду зменшує ємність і напругу, а, відповідно, й енергію елемента.

Для порівняння можливостей елементів використовують *питому енергію*, тобто енергію, віднесену до одиниці маси або об'єму елемента. Більш високі значення питомої енергії мають елементи з більшими ЕРС, меншою молярною масою еквівалентів та високими ступенями перетворення реагентів.

Зберігаємість ГЕ – термін зберігання елемента, в межах якого його характеристики залишаються незмінними. Нагадаємо, що розрядна напруга ГЕ (U) менша за ЕРС (E) завдяки поляризації електродів і омичних втрат:

$$U = E - I(r_1 + r_2) - \Delta E, \quad (1.6)$$

де E – електрорушійна сила ГЕ, В; I – електричний струм, А; r_1 і r_2 – опір провідників першого і другого роду в елементі, Ом (при цьому провідники першого роду це електронні провідники (метали), а другого – іонні, тобто електроліти); ΔE – поляризація елемента, яка дорівнює сумі катодної і анодної поляризацій.

При розряді ГЕ його напруга знижується за рахунок деяких факторів, а саме:

1) зменшуються концентрації (активності) вихідних речовин, збільшуються концентрації (активності) продуктів реакції і, згідно з рівнянням Нернста, зменшується електрорушійна сила ГЕ;

2) одночасно зростає хімічна поляризація елемента;

3) зі зростанням густини струму збільшується електрохімічна складова поляризації (див. рівняння Тафеля), а також зростає омичне падіння напруги.

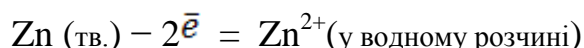
Крива зміни напруги при роботі ГЕ з часом – *розрядна крива елемента*. Отже, чим менше змінюється напруга при розрядці гальванічного елемента, тим більше можливостей для його застосування.

Дуже поширеним у практиці використання для живлення портативних ліхтариків, радіоприймачів і таке інше серед первинних гальванічних елементів є *елемент Ле Кланше*, або сухий елемент.

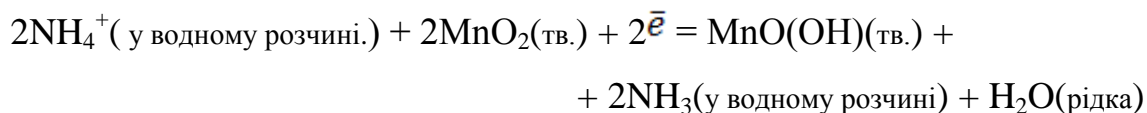
В одному з його варіантів – *кислому* – анод виконано у вигляді цинкової оболонки елемента, яка контактує з вологою пастою, наприклад, з MnO_2 , NH_4Cl і вугілля. У пасту занурено інертний катод, який представляє собою графітовий стрижень.

Зовні сухий елемент має спеціальну оболонку з картону або металу, яка захищає його, наприклад, від атмосферних впливів. У такому разі у ГЕ відбуваються досить складні електродні процеси, зокрема:

на аноді:



на катоді:



Оскільки рухливість реагентів у сухому елементі дещо обмежена, то електрохімічно активною є лише частина катодної речовини, яка знаходиться у безпосередній близькості до електрода.

У лужному варіанті замість амоній хлориду NH_4Cl використовують калій гідроксид KOH . При цьому *анодна реакція*, як і раніше, включає окиснення цинку Zn , а *катодна реакція* – відновлення манган(IV) оксиду MnO_2 .

Сухий елемент лужного типу більш працездатний, ніж кислий елемент, оскільки в ньому не відбувається корозія цинкового електрода при взаємодії з кислим амоній хлоридом NH_4Cl . Проте лужні сухі елементи дорожчі за кислотні. У будь-якому варіанті сухий елемент створює напругу $\sim 1,5$ В.

1.2.2 Акумулятори

Акумулятори – гальванічні елементи багаторазової дії. Після розрядки акумулятора його можна перезарядити і використовувати знову.

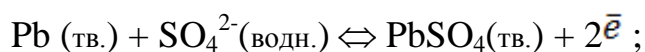
Для заряджання акумулятора його анод приєднують до негативно зарядженого полюсу, а катод – до позитивно зарядженого полюсу джерела постійного електричного струму і пропускають через нього струм. При цьому окисно-відновна реакція в акумуляторі перебігає у зворотному (примусовому) напрямку, а зарядку акумулятора проводять доки на електродах не встановлюються вихідні потенціали.

Найбільш важливими типами акумуляторних батарей є свинцево-кислотні, нікель-кадмієві, нікель-металогідридні (Ni–MH) та літій-іонні (Li–ion) (табл. 1.1). Найрозповсюдженішими серед них є свинцево-кислотні батареї, що використовуються, наприклад, в автотранспортних засобах.

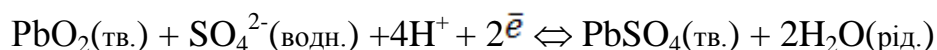
Свинцева акумуляторна батарея має напругу 12 В та складається із 6 елементів з напругою по 2 В кожний. Аноди елементів виконано зі свинцю, а катоди – з плюмбум(IV) оксиду PbO_2 , що заповнює металеві решітки. Обидва електроди (анод і катод) занурено у розчин сульфатної кислоти H_2SO_4 .

Під час розрядки батареї у ній відбуваються такі електродні реакції:

на аноді А (-):



на катоді К(+):



Тоді рівняння сумарної струмоутворюючої реакції має вигляд:



Таблиця 1.1 – Основні типи акумуляторних батарей, що використовують у техніці

Тип батареї	Номинал. напруга, В	Щільність енергії		Щільність потужності, Вт/кг	Кількість циклів
		Вт·г/кг	Вт·г/л		
Свинцево-кислотні	2,0	15–35	60–90	150–300	600
Ni–Cd	1,2	27–55	45–110	260	500–2000
Ni–Mn	1,2–1,3	35–50	80–175	180–220	300–600
Літій-іонні	3,6	60–90	155–200	200–300	500–1000

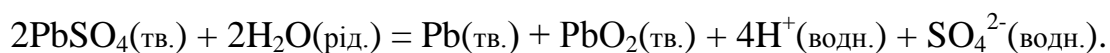
Реагенти свинець Pb і плюмбум(IV) оксид PbO₂, між якими відбувається транспорт електронів, слугують електродами. Оскільки вони є твердими речовинами, то немає необхідності в поділі електрохімічного елемента на анодне й катодне відділення. Між електродами з Pb і PbO₂ прямого фізичного контакту немає, за випадком, коли одна з електродних пластин випадково не стикнеться із іншою. Для запобігання зіткненню електродів між ними розташовано спеціальні перегородки з деревини чи скловолокна. А для того, щоб підвищити силу струму, який знімається під час роботи акумулятора, у кожному елементі розміщено декілька анодних і катодних пластин.

З рівняння сумарної струмоутворюючої реакції можна побачити, що при розрядці свинцевої батареї витрачається сульфатна кислота H₂SO₄. Концентрована сульфатна кислота має досить високу густину, але в процесі розрядки батареї густина електроліту в розчині значно зменшується.

Електроліт у нещодавно зарядженій батареї має густину 1,25–1,30 г/см³. Якщо густина кислоти знижується до значення менше 1,20 г/см³, батарея потребує перезарядження (густина кислоти вимірюють за допомогою ареометра).

Існують певні різновиди свинцевих акумуляторів, у яких роль електроліту відіграє гель, просочений сульфатною кислотою H₂SO₄; такі батареї зазвичай використовуються у запаяному вигляді.

Свинцева батарея є зручною тим, що її можна перезарядити. Для цього використовують зовнішнє джерело енергії, яке надає змогу примусово змінювати напрямок ОВР. Отже, при перезарядженні в батареї відбувається така реакція:



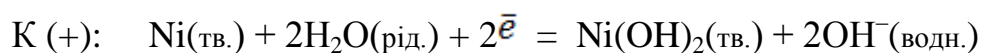
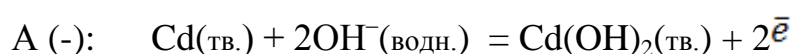
Наприклад, в автомобілі енергію, необхідну для перезарядки батареї, отримують від генератора, який приводиться в дію двигуном. Здійснення перезарядки можливе завдяки тому, що плюмбум(II) сульфат PbSO₄, який утвориться в процесі розрядки батареї, не відокремлюється від електродів. Отже, при підключенні джерела енергії електрони переходять з одного електрода на інший, а плюмбум(II) сульфат PbSO₄ перетворюється на свинець Pb на одному з електродів і на плюмбум(IV) оксид PbO₂ – на іншому, тобто знову утворюються речовини, що були у нещодавно зарядженій батареї.

При занадто швидкій зарядці батареї можливе електрохімічне розкладання води на водень H₂ і кисень O₂. Суміш H₂ і O₂ є вибухонебезпечною; крім того, ця побічна реакція призводить до скорочення терміну служби батареї. Виділення газоподібних водню H₂ і кисню O₂ призводить також до механічного видалення Pb, PbO₂ або PbSO₄ з поверхні електродів і тим самим спричинює їхнє нагромадження у вигляді шламу в нижній частині батареї. Згодом це може спричинити коротке замикання в батареї і вивести її з ладу.

Розглянемо детальніше деякі з найбільш уживаних батарей (додаток 3).

Ni–Cd батарея. Сухі (одноразові) елементи неможна перезаряджати, отже, їх доводиться часто замінювати. Тому популярною стає Ni–Cd батарея, яку можна перезаряджати. Вона є досить зручною, особливо у побутових приладах та переносних обчислювальних пристроях, які живляться акумуляторами.

При розряджанні в цій батареї протікають такі електродні процеси:



Як і у свинцевій батареї, у Ni–Cd батареях продукти реакції не відокремлюються від електродів. Отже, це надає змогу проводити зворотні реакції під час перезарядженні. Ще одною перевагою Ni–Cd батарей є те, що ані на стадії їх розрядки, ані на стадії зарядки газу в них не виділяються, а тому такі батареї можна герметизувати.

На відміну від свинцевої батареї, у Ni–Cd батареї упродовж зарядки й розрядки відбувається незначна зміна густини електроліту, що дає змогу накопичувати значну кількість електроліту без впливу на динаміку електрохімічних процесів між пластинами. Крім того, Ni–Cd батарея більш стабільна, ніж свинцева; у неї триваліший термін роботи, кращі характеристики і вища стійкість проти несприятливих умов.

Номінальна напруга Ni–Cd елементів становить 1,2 В. Близько 20 % одержаного в промисловості кадмію витрачається на виготовлення кадмієвих електродів, що застосовуються в акумуляторах (нікель-кадмієвих або срібно-кадмієвих), нормальних елементах Вестона, в резервних батареях (свинцево-кадмієвий елемент, ртутно-кадмієвий елемент) та ін.

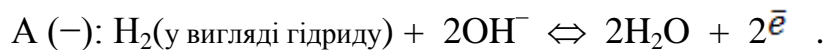
Проте пари кадмію та його сполуки є токсичними (аналогічно сполукам Плюмбуму і Меркурію), причому Кадмій здатний накопичуватися у тканинах організмів. Зокрема, розчинні сполуки Кадмію після всмоктування в кров уражають центральну нервову систему, печінку та нирки, порушують фосфорно-кальцієвий обмін; хронічне отруєння призводить до анемії та руйнування кісток. Тому для Кадмію встановлено гранично допустиму концентрацію (ГДК), зокрема, у питній воді на рівні 10 мг/м^3 , і людство має намір поступово позбавитися від застосування кадмійвмісних джерел електричного струму.

Новим поколінням батарей, що мають значно кращі характеристики та мають більшу кількість циклів зарядки-розрядки, є *нікель-металогідридні* (Ni–MH) та *літій-іонні* батареї. Ці батареї екологічно безпечні і мають вищий обсяг накопичення енергії, тому вчені вважають, що у недалекому майбутньому ці дві групи батарей витіснять нікель-кадмієві та свинцево-кислотні з усіх сфер їх застосування.

Комерційне застосування нікель-металогідридних батарей почалося в 1991 році в Японії, де ці джерела електричної енергії прийшли на ринок замість нікель-кадмієвих батарей.

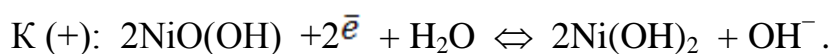
Ni–MH батарея, що має номінальну напругу 1,32 В, складається з негативно зарядженого електроду (аноду), створеного із гідридоутворюючого сплаву металів (типу AB_5 або AB_2), та позитивно зарядженого нікелевого електроду (катода), електрохімічно-зворотнього між нікол(II) гідроксидом $Ni(OH)_2$ і нікол(III) оксигідроксидом $NiO(OH)$. Електроди занурені у 6–8 М водний розчин калій гідроксиду. Для збільшення терміну служби позитивно зарядженого електроду до електроліту додають 0,5–2 М розчин літій гідроксиду LiOH.

На металогідридному (негативному) електроді у процесі розрядки-зарядки зворотно протікає реакція, що характеризується потенціалом -0,83 В. Отже, під час розрядки на цьому електроді відбувається окиснення водню, накопиченого у вигляді гідриду металу, з утворенням води:

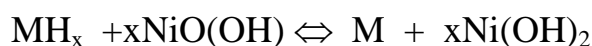


При зарядженні батареї проходить зворотна реакція. Тобто водень, що виділяється на поверхні металічного електроду, адсорбується сплавом, утворюючи гідрид металу:

На позитивному нікелевому електроді при розрядці перебігає реакція відновлення нікол(III) оксигідроксиду до нікол(II) гідроксиду, а при зарядці – зворотна реакція з потенціалом +0.49 В:

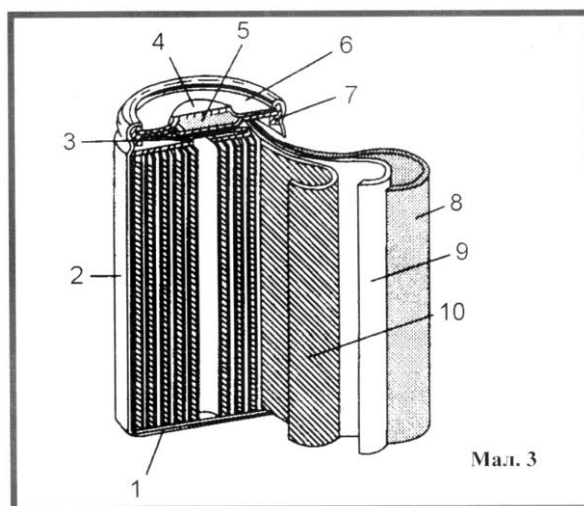


Рівняння сумарної хімічної реакції виглядає таким чином:



розрядка \Leftrightarrow зарядка

Будову комерційної Ni–МН батареї показано на рис. 1.1.



1 – ізолятор; 2 – оболонка (футляр); 3 – позитивний електрод; 4 – ковпачок (кришка); 5 – клапан безпеки; 6 – герметизуюча пластина; 7 – ізолююче кільце; 8 – негативний електрод; 9 – пористий бар'єр; 10 – позитивний електрод.

Рисунок 1.1 – Будова комерційної Ni–МН батареї.

Ефективність роботи нікель-металогідридних батарей значною мірою залежить від здатності гідридоутворюючого сплаву акумулювати водень, який використовується як матеріал для виготовлення негативного електрода. Останнім часом для виготовлення негативного електрода, в основному, застосовують сплави металів двох типів: AB_5 та AB_2 . У першій групі сплавів металом А є лантан або суміш рідкоземельних металів; В – нікель з додаванням інших металів – кобальту Co, марганцю Mn, алюмінію Al тощо. У сплавах типу AB_2 : метал А – титан або цирконій, а метал В – нікель з додаванням хрому Cr, марганцю Mn, алюмінію Al, олова Sn тощо.

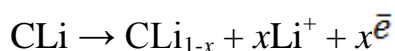
Широкий спектр фізичних і хімічних властивостей, які можна отримати варіюванням складу сплавів, технологією отримання електродів із них тощо, дозволяє оптимізувати робочі характеристики металогідридних батарей і значно підвищувати їх ефективність. Зокрема, українськими вченими Інституту проблем матеріалознавства НАНУ досягнуті значні успіхи у цій галузі. Проте залишається ще багато проблем, над розв'язанням яких працюють учені та технологи всього світу.

Літій-іонні (Li-ion) акумулятори. Ці акумулятори сьогодні все частіше застосовують у мобільних пристроях (ноутбуки, мобільні телефони та ін.). Це пов'язано з їх перевагами у порівнянні з нікель-металгідридними Ni-MH і нікель-кадмієвими Ni-Cd акумуляторами. По-перше, Li-іонні батареї мають значно кращі параметри. І хоча Ni-Cd акумулятори здатні забезпечувати великі струми розряду, ця властивість не є критично важливою для живлення ноутбуків чи стільникових телефонів. Проте для пристроїв, що споживають великий струм, наприклад, електроінструменти, електробритви і т. п., дотепер використовувались майже виключно Ni-Cd акумулятори. Але в зв'язку з обмеженням з 01.07.2006 р. застосування сполук Кадмію (у відповідності з директивою *RoHS – Restriction of Hazardous Substances*) у країнах ЄС значною мірою активізувалися дослідження зі створення безкадмієвих акумуляторів з великим розрядним струмом.

У всіх Li-ion акумуляторах негативний електрод виготовлений з вуглецевих матеріалів. Інтеркаляція Літію у ці матеріали є складним процесом, механізм і кінетика якого значною мірою залежать від природи цього вуглецевого матеріалу й типу електроліту. Вуглецева матриця, що застосовується як анод, як правило, має впорядковану шарувату структуру (як у природного або синтетичного графіту), неупорядковану аморфну або частково упорядковану структури (піролізний або мезофазний вуглець, кокс, сажа) тощо.

Іони Літію розсувають шари вуглецевої матриці і розташовуються між ними, таким чином утворюючи інтеркалати різноманітних структур. Окрім вуглецевих матеріалів як матриці негативного електроду вивчаються також структури на основі Стануму, Аргентуму та їх сплавів, станум(II) сульфід, кобальт(II) фосфід, композитів вуглецю з наночастинками кремнію тощо.

При розряді на негативно зарядженому електроді (аноді) Li-ion акумулятору перебігає такий процес:



Розглянемо процеси, що відбуваються на катоді (позитивно зарядженому електроді) Li-ion акумулятора. Зокрема, у первинних літієвих елементах (батареях) застосовували різні активні матеріали для позитивно зарядженого електрода, а у літієвих акумуляторах вибір матеріалу для цього електроду є певним чином обмеженим. Позитивні електроди Li-ion акумуляторів виготовляють тільки з літірованих оксидів Нікелю чи Кобальту або з літій-марганцевих шпінелей. Літірований оксид Кобальту відносно літієвого електрода має потенціал ~ 4 В, а тому робоча напруга літій-іонного акумулятора має значення 3 В й вище.

При розряді на катоді (позитивно зарядженому електроді) Li-ion акумулятора перебігає такий процес:



При розряді літій-іонного акумулятора на негативно зарядженому електроді відбуваються деінтеркаляція Літію з вуглецевої матриці і інтеркаляція Літію в оксид на позитивно зарядженому електроді. При зарядженні акумулятора зазначені процеси проходять у зворотному напрямі (рис. 1.2).

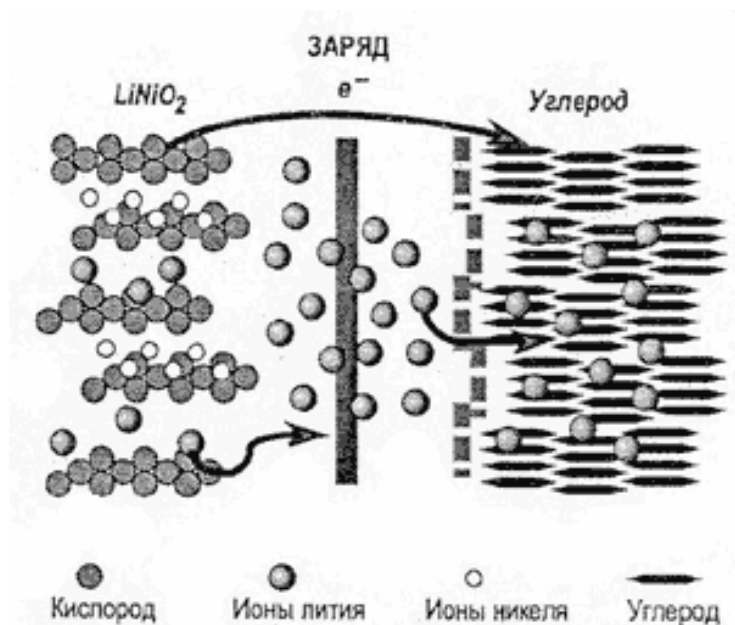


Рисунок 1.2 – Процес заряду Li-ion акумулятору.

Отже, у цій електрохімічній системі відсутній металічний літій, а процеси розряду / зарядки зводяться до переносу іонів Li^+ із одного електрода до іншого. Отже, такі акумулятори мають назву "літій-іонних" (акумуляторів типу "крісла-гойдалки").

Сьогодні як катодні матеріали здебільшого застосовуються матеріали на основі фосфатів або змішаних оксидів. Зокрема, з катодами із змішаних оксидів досягаються найкращі характеристики акумуляторів. Існують і технології покриттів катодів тонкодисперсними оксидами.

Конструктивно літій-іонні акумулятори, так само як і лужні (Ni–Cd, Ni–MH), виготовляють у призматичному або циліндричному варіантах.

У циліндричних акумуляторах згорнутий у вигляді рулону пакет електродів і сепаратора розташовують у сталевому чи алюмінієвому корпусі, з яким з'єднано негативно заряджений електрод. Позитивний полюс акумулятора

виведено через ізолятор на кришку, а різнойменні електроди у Li-ion акумуляторі розділяють сепаратором зі спеціального пористого поліпропілену.

Призматичні акумулятори виготовляють шляхом складання одна на одну прямокутних пластин. Ці акумулятори забезпечують щільнішу упаковку в акумуляторній батареї, але в них важче, ніж у циліндричних, підтримувати стискаючі зусилля на електроди. У деяких призматичних акумуляторах застосовують рулонну збірку пакету електродів, що скручується у еліптичну спіраль. Це, в свою чергу, надає змогу поєднати переваги і призматичних, і циліндричних конструкцій акумуляторів.

Сучасні Li-ion акумулятори мають досить високі питомі характеристики, а саме: 100–180 Вт·год/кг та 250–400 Вт·год/л. Робоча напруга становить ~ 3,5–3,7 В; а ємність – до сотень ампер-годин. Малогабаритні акумулятори працездатні в інтервалі температур від -20°C до $+60^{\circ}\text{C}$, але є й акумулятори, працездатні при температурі до -40°C .

Саморозряд літій-іонних акумуляторів становить ~4–6 % тільки за перший місяць, а потім значно менше – за наступні 12 місяців вони втрачають ~10–20 % накопиченої ємності. Втрати ємності у цих акумуляторів у кілька разів менші, ніж у Ni-Cd акумуляторів, причому, як при 20°C , так і при 40°C . Їх ресурс становить ~500–1000 циклів.

Конструкція літій-іонних та інших літєвих акумуляторів (як і конструкції усіх первинних джерел струму – батарейок – з літєвим анодом), характеризується абсолютною герметичністю. Це обумовлено як неприпустимістю витікання електроліту, так і неприпустимістю потрапляння до акумулятора окисників, зокрема кисню, або парів води з навколишнього середовища. Кисень і пари води здатні реагувати з матеріалами електродів і електролітом і тим самим виводити акумулятор з ладу. Отже, операції виробництва електродів та деталей акумуляторів, а також їх збірку проводять у сухих кімнатах чи у герметичних боксах в атмосфері аргону.

Необхідно враховувати, що літій-іонні акумулятори мають низьку стійкість до перезаряду. На негативно зарядженому електроді при значному перезаряді на поверхні вуглецевої матриці стає можливим осадження металічного літію (у вигляді дрібного моховитого осаду), який має значну реакційну здатність до електроліту, а на катоді при цьому починається доволі активне виділення кисню. Отже, створюється загроза так званого теплового розгону, а також підвищення тиску й розгерметизації акумулятора. Тому заряд літій-іонних акумуляторів ведуть тільки до рекомендованої виробником напруги, оскільки при збільшенні зарядної напруги можливе зниження ресурсу акумулятору. При цьому втрата ємності батареї за рахунок саморозряду становить 5–10 % на рік.

У літій-іонних батареях комерційного призначення існують пристрої захисту, які запобігають перевищенню зарядної напруги. Крім того, існує ще додатковий елемент захисту, який забезпечує завершення зарядження, якщо температура батареї досягає температури 90 °C. А у найбільш досконалих за конструкцією батареях є ще один елемент захисту – механічний вимикач, що спрацьовує при перевищенні порогового значення внутрішньокорпусного тиску батареї. Тобто вбудована система контролю напруги підлаштована на 2 відмітки напруги – верхню та нижню.

1.2.3 Паливні елементи

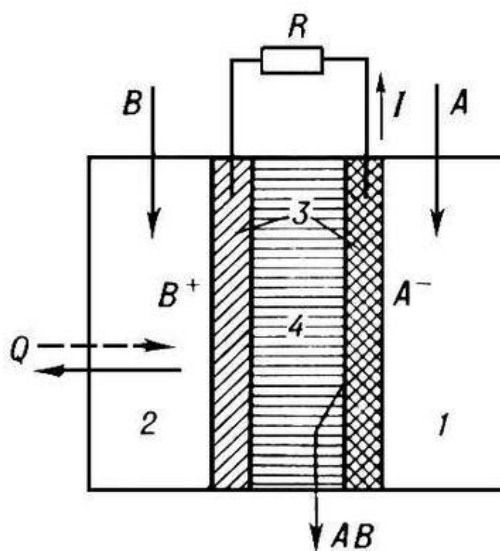
Паливний елемент (англ. *fuelcell*) це гальванічний елемент, що виробляє електроенергію за рахунок окисно-відновних перетворень реагентів, що знаходяться ззовні і в процесі роботи ГЕ подаються до електродів, які не витрачаються (не зазнають будь-яких змін). При цьому ГЕ може працювати впродовж досить тривалого часу. У таких елементах хімічна енергія палива безпосередньо перетворюється на електричну.

При традиційному спалюванні вугілля, мазуту, газу тощо в котлах нагрівається пара, яка під тиском надходить до турбіни, а турбіна вже обертає електрогенератор. Фактичний ККД теплоелектростанцій становить 30–40 %, а

транспортних установок у міських умовах – 10–15 %. Таким чином, 60–90 % хімічної енергії палива даремно розсіюється у навколишній простір. Тому особливий інтерес представляє прямий шлях перетворення енергії окиснення палива на електричну енергію. Тобто, в паливних елементах ККД дуже високий і теоретично може сягати до 100 %.

ПЕ складається із йонного провідника (електроліту) та 2-х електронних провідників (електродів), які знаходяться у контакті з електролітом. Паливо та окиснювач безперервно підводяться до електродів – аноду та катоду, а продукти реакції (інертні компоненти, залишки окиснювача, продукти окиснення) безперервно відводяться від них.

За типом електроліту ПЕ класифікуються на лужні, твердо-полімерні, фосфорнокислі, розплавкарбонатні й твердооксидні. За робочою температурою їх поділяють на низько-, середньо-та високотемпературні. При цьому використання електродів з паладію чи металів платинової групи спричинює підвищення питомих характеристик елемента і збільшення ресурсу ПЕ. Схематичне зображення ПЕ приведено на рис. 1.3.



1 і 2 – порожнини з реагентами; 3 – електроди; 4 – електроліт; А – окиснювач; В – паливо; АВ – продукти реакції; R – опір навантаження; I – електричний струм; Q – тепло, що виділяється внаслідок реакції.

Рисунок 1.3 – Схематичне зображення ПЕ.

Електроди ПЕ виконані у вигляді порожніх трубок із пористого пресованого вугілля, яке просочене каталізатором. А електролітом при цьому слугує калій гідроксид КОН. Паливо й окисник подаються у порожнини, які межують з електродами, а на поверхні поділу фаз електроліт–електрод за наявності каталізатора відбуваються реакції окиснення–відновлення. Внаслідок цих реакцій утворюються йони A^- і B^+ (які рекомбінують потім до кінцевого продукту реакції АВ) та виділяється (чи поглинається) тепло Q .

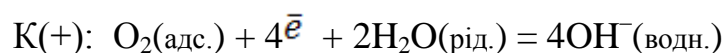
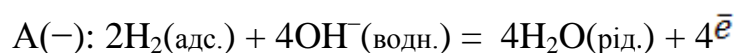
Електрони, які звільнилися під час реакції окиснення палива, створюють на аноді надлишковий негативний заряд. Водночас, на катоді унаслідок реакції відновлення окисника створюється надлишковий позитивний заряд. Отже, при замиканні зовнішнього ланцюга в комірці утворюється електричний струм, який здійснює корисну роботу E . Сумарна реакція має наступний вигляд:



Електроліт у ПЕ не лише містить речовини, які беруть участь у електрохімічних процесах, але й забезпечує просторове розділення процесів окиснення та відновлення.

Для ефективної роботи паливного елемента необхідні такі умови: висока чистота реагентів; розвинена поверхня електродів (сягає до сотень m^2 на г речовини); передбачення відведення електронів і продуктів реакції; раціональна організація процесів адсорбції і іонізації молекул реагуючих речовин тощо. Тобто ПЕ працює доти, поки у нього не припиняється подача реагентів.

Воднево-кисневий ПЕ. У паливному воднево-кисневому елементі відбуваються такі електродні процеси:



Сумарне рівняння струмоутворюючої хімічної реакції:



До переваг паливних елементів відносять високий ККД, низьку токсичність, безшумність, модульну конструкцію (зокрема, маючи кіловатні ПЕ, можна збирати з них установки доволі великої потужності), різноманіття видів палива, широкий інтервал потужності тощо. Однак вихід їх на ринок стримується високою собівартістю електроенергії і вельми малим ресурсом. При цьому найбільшим ресурсом володіють твердополімерні ПЕ – 2–5 тис. годин роботи, тоді як необхідний термін роботи становить 20–30 тис. годин.

Існують дві основні сфери застосування ПЕ: автономна і так звана велика енергетика. Для автономного використання ПЕ основними вважаються питомі характеристики, а також зручність експлуатації (тобто вартість виробленої енергії не вважають основним показником). У свою чергу, для великої енергетики ключовим чинником є економічність ПЕ. Установки мають бути довговічними, не повинні містити занадто дорогих матеріалів та мають використовувати паливо за мінімальних витрат на його попередню підготовку. Найбільше ПЕ застосовуються в автомобілях.

Найбільшої досконалості досягли середньотемпературні ПЕ *першого покоління*, які працюють за температурного інтервалу 200–230 °С на природному газі, рідкому паливі або технічному водні. Електролітом у таких ПЕ слугує фосфатна кислота H_3PO_4 , яка заповнює пористу вуглецеву матрицю. При цьому електроди зроблені з вуглецю, а каталізатором є невеликі кількості платини (зокрема, декілька г на кВт потужності).

Зауважимо, що кращими характеристиками володіють модульні установки із потужністю ~5 МВт з середньотемпературними ПЕ *другого покоління*. Вони працюють за температурного інтервалу 650–700 °С. Їх аноди зроблено зі сплавлених часток нікелю і хрому, а катоди – із сплавленого та окисненого алюмінію. Електролітом слугує розплав суміші карбонатів Калію та

Літію. Підвищена температура дає можливість вирішити дві серйозні проблеми – знизити "отруюваність" каталізатора оксидом Карбону CO і підвищити ефективність відновлення окиснювача на катоді.

Ще ефективнішими є високотемпературні ПЕ *третього покоління* із електролітом, що містить тверді оксиди (здебільшого двоокис Цирконію). Робоча температура таких ПЕ становить до 100 °C, а ККД енергоустановок з ними наближаються до 50 %. Як паливо можна використовувати продукти газифікації вугілля з досить великим умістом оксиду Карбону, а скидальне тепло таких установок використовують для виробництва пари, яка приводить у дію турбіни електрогенераторів.

1.3 Приклади розв'язування типових завдань

Нагадаємо, що *гальванічний елемент* являє собою технічний пристрій, в якому енергія ОВР безпосередньо перетворюється на електричну завдяки просторового відокремлення процесів окиснення (на аноді) й відновлення (на катоді). Необхідно також пам'ятати, що

$$\varphi_{\text{катода}} > \varphi_{\text{анода}}. \quad (1.7)$$

Електрорушійну силу гальванічного елементу (ЕРС, або E) розраховують за формулою:

$$\text{ЕРС} = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}. \quad (1.8)$$

Її вимірюють у Вольтах, і вона завжди має додатне значення. ЕРС можна також розрахувати за термодинамічними даними, знаючи зміну енергії Гіббса струмоутворюючої реакції:

$$\Delta G_{\text{хім.реакції}} = -nFE \quad (1.9)$$

Завдання 1. Складіть схему ГЕ, утвореного пластинками заліза та цинку, що занурені у розчини солей цих металів з концентраціями 0,01 моль/л і

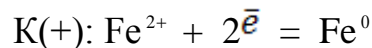
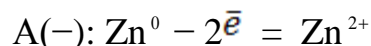
0,1 моль/л, відповідно. Запишіть рівняння електродних процесів і сумарної струмоутворюючої реакції. Розрахуйте стандартне значення ЕРС гальванічного елементу двома способами та ЕРС за заданих у завданні концентрацій солей металів.

Розв’язування. Для визначення аноду і катоду можна скористатись значеннями стандартних електродних потенціалів (див. додаток 1). Отже,

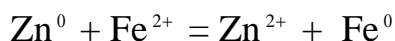
$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ В, тобто,}$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 < \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 .$$

Проаналізувавши ці значення та на основі формули (1.7), доходимо висновку, що анодом є цинковий електрод, а катодом – залізний. Тоді можна записати процеси, що відбуваються на електродах:



Зауважимо, що анод – негативно заряджений електрод відносно зовнішнього електричного кола, а катод – позитивно заряджений електрод. Додаючи обидва рівняння, одержуємо *рівняння сумарної струмоутворюючої реакції* (ССР) у йонно-молекулярному вигляді:



або у молекулярному вигляді:

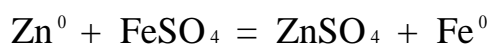
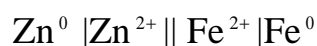


Схема гальванічного елементу записується таким чином:



Вертикальної рисою позначаємо межу поділу між твердою фазою і розчином електроліту, а двома рисками – межу поділу між 2-ма рідкими фазами – розчинами електролітів. Для цього, наприклад, може бути використано пористу напівпроникну мембрану або спеціальний електрохімічний місток.

Обчислимо значення потенціалів аноду і катоду згідно рівнянню Нернста (1.1a):

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,76 + \frac{0,059}{2} (-2) \approx -0,82 \text{ (В)},$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} = -0,44 + \frac{0,059}{2} (-1) \approx -0,47 \text{ (В)}.$$

Тоді

$$\text{ЕРС} = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = -0,47 - (-0,82) = 0,35 \text{ (В)}.$$

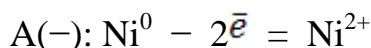
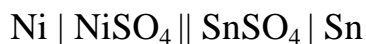
Завдання 2. Складіть схеми двох ГЕ таким чином, щоб в одному з них нікель був негативно зарядженим електродом відносно зовнішнього кола, а в іншому – позитивно зарядженим електродом. Запишіть рівняння електродних процесів і сумарних струмоутворюючих реакцій. Розрахуйте значення стандартних ЕРС цих елементів.

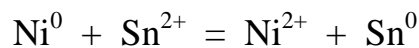
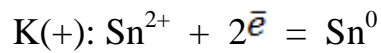
Розв’язування. Якщо нікелевий електрод ($\varphi_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$) має бути негативно зарядженим електродом відносно зовнішнього кола, то він виконуватиме роль анода в ГЕ, і його потенціал має бути меншим за потенціал катода (див. формулу (1.7)). Тому як катод можна запропонувати, наприклад, олов’яний електрод, у якого $\varphi_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$.

Запишемо схему ГЕ, рівняння електродних реакцій і рівняння струмоутворюючої реакції:

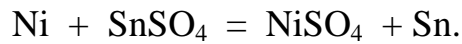


або





або

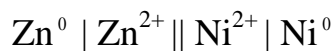


Використовуючи формулу (1.8), розраховуємо стандартне значення ЕРС побудованого гальванічного елементу:

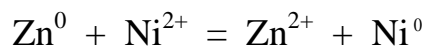
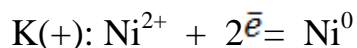
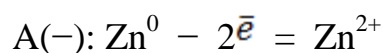
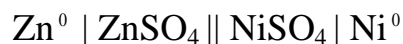
$$E_{PC}^0 = -0,14 - (-0,25) = 0,11 \text{ (В)}.$$

Якщо ж нікель має бути позитивно зарядженим електродом відносно зовнішнього кола, то він виконуватиме роль катода у гальванічному елементі, і його потенціал має бути більшим за потенціал анода. Тому в якості анода можна взяти, наприклад, цинк, стандартний електродний потенціал якого $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$.

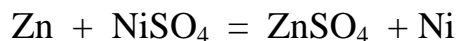
Запишемо схему цього ГЕ, рівняння електродних процесів і рівняння струмоутворюючої реакції:



або



або



Використовуючи формулу (1.8), розраховуємо стандартне значення ЕРС гальванічного елемента:

$$E_{PC}^0 = -0,25 - (-0,76) = 0,51 \text{ (В)}.$$

Завдання 3. Складіть схеми двох ГЕ, утворених водневим електродом зі значенням водневого показника: а) рН = 4 і б) рН = 7 та електродом, виконаним з металу – а) магнію та б) міді, зануреного в розчин солі цього металу з концентрацією: а) $[Mg^{2+}] = 0,1$ моль/л та б) $[Cu^{2+}] = 1$ моль/л. Запишіть рівняння електродних процесів, сумарної струмоутворюючої хімічної реакції. Розрахуйте величину ЕРС кожного з гальванічних елементів.

Розв'язування. Обчислюємо значення електродних потенціалів згідно рівняння Нернста (1.2 та 1.3). Для металевих електродів маємо:

$$\varphi_{Mg^{2+}|Mg} = -2,27 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = -2,27 + \frac{0,059}{2} (-1) = -2,30 \text{ (В)}$$

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu} = +0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 1 = +0,34 \text{ (В)}$$

Для водневих електродів:

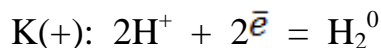
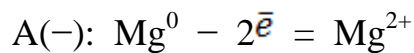
$$\text{а) } \varphi_{H^+/H_2} = -0,059 \text{pH} = -0,059 \cdot 4 \approx -0,24 \text{ (В)}$$

$$\text{б) } \varphi_{H^+/H_2} = -0,059 \text{pH} = -0,059 \cdot 7 \approx -0,41 \text{ (В)}.$$

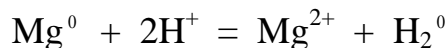
Отже, доходимо висновку, що у випадку (а) водневий електрод виконує роль катода ($-0,24 \text{ В} > -2,30 \text{ В}$); а у випадку (б) він є анодом ($-0,41 \text{ В} > +0,34 \text{ В}$). Тоді схеми гальванічних елементів, рівняння електродних процесів матиме вигляд:



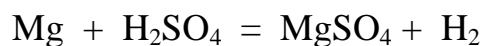
або



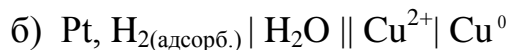
Сумарна струмоутворююча реакція має вигляд:



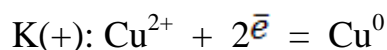
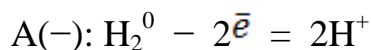
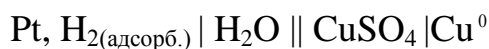
або



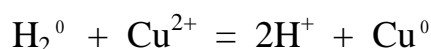
$$EPC = \varphi_{H^+/H_2} - \varphi_{Mg^{2+}|Mg} = -0,24 - (-2,30) = 2,06 \text{ (В)}.$$



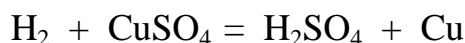
або



Сумарна струмоутворююча реакція має вигляд:



або



$$EPC = \varphi_{Cu^{2+}|Cu} - \varphi_{H^+/H_2} = 0,34 - (-0,41) = 0,75 \text{ (В)}.$$

Завдання 4. ЕРС гальванічного елементу, утвореного з алюмінієвої пластинки, що занурена у розчин солі Алюмінію з концентрацією 0,003 моль/л, і платинової пластинки, що насичена воднем і занурена у розчин хлоридної кислоти HCl, дорівнює 1,48 В. Складіть схему гальванічного елементу, запишіть рівняння електродних процесів та сумарної струмоутворюючої реакції. Визначте концентрацію HCl у розчині.

Розв'язування. Обчислюємо потенціал алюмінієвого електроду:

$$\begin{aligned} \varphi_{Al^{3+}|Al} &= -1,66 + 0,059/3(\lg 0,003) = -1,66 + 0,059/3 (-2,52) = \\ &= -1,66 + (-0,05) = -1,71 \text{ (В)}. \end{aligned}$$

Тоді потенціал водневого електроду становитиме:

$$\varphi_{H^+/H_2} = EPC + \varphi_{Al^{3+}|Al} = 1,48 + (-1,71) = -0,23 \text{ (В)}.$$

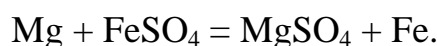
Розраховуємо концентрацію іонів Гідрогену:

$$\lg[H^+] = \varphi_{H^+/H_2} / 0,059 = -\frac{0,23}{0,059} \approx -3,90 \text{ (В)},$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-3,90} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

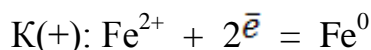
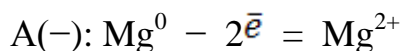
Оскільки, HCl – сильний електроліт, що майже повністю дисоціює у розбавленому водному розчині ($\alpha \rightarrow 1$), то її концентрація у розчині становить також $1,26 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Завдання 5. Складіть схему ГЕ, в основі якого лежить реакція:



Напишіть електродні рівняння анодного і катодного процесів. Розрахуйте ЕРС цього ГЕ, якщо відомі концентрації солей металів: $[\text{Mg}^{2+}] = 0,1$ моль/л, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ моль/л.

Розв’язування. З рівняння струмоутворюючої реакції бачимо, що на аноді окиснюється магній, а на катоді відновлюється катіон Феруму. Запишемо рівняння електродних реакцій, розрахуємо потенціали електродів і ЕРС ГЕ:



$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}} = -2,27 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = -2,27 + (-0,03) = -2,30 \text{ (В)},$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = -0,44 + (-0,03) = -0,47 \text{ (В)}.$$

$$\text{ЕРС} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} - \varphi_{\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}} = -0,47 - (-2,30) = 1,83 \text{ (В)}.$$

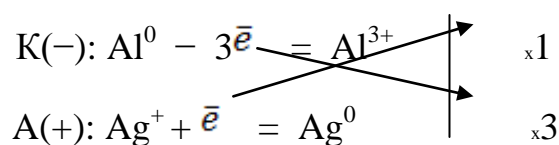
Завдання 6. З чотирьох металів Al , Sn , Ag і Cu , виберіть ті пари, що дають найбільшу та найменшу стандартну ЕРС складеного з них ГЕ. Для будь-якого з них складіть схему, запишіть рівняння електродних процесів і сумарної струмоутворюючої реакції. Розрахуйте ЕРС цього ГЕ, якщо концентрації солей металів для анода і катода дорівнюють, відповідно, $0,01$ моль/л і $0,1$ моль/л.

Розв'язування. Згідно даних таблиці (див. додаток 1) найбільша різниця значень стандартних електродних потенціалів буде для пари срібло і алюміній: $EPC^0 = 0,80 - (-1,66) = 2,44$ (В), а найменша – для пари срібло і мідь $EPC^0 = 0,80 - 0,34 = 0,46$ (В).

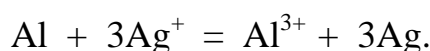
Схарактеризуємо перший з цих гальванічних елементів. Скорочена схема срібно-алюмінієвого ГЕ має такий вигляд:



Записуємо рівняння електродних процесів:



Тоді рівняння струмоутворюючої реакції матиме вигляд:



Розраховуємо потенціали анода і катода за наданих концентрацій розчинів солей Алюмінію і Аргентуму:

$$\varphi_{Al^{3+}|Al} = -1,66 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-2} = -1,66 + \frac{0,059}{3} (-2) = -1,70 \text{ (В)},$$

$$\varphi_{Ag^+|Ag} = +0,80 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-1} = +0,80 + 0,059(-1) = +0,74 \text{ (В)}.$$

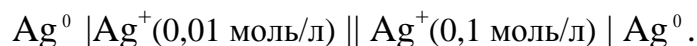
$$\text{Тоді } EPC = 0,74 - (-1,70) = 2,44 \text{ (В)}.$$

Завдання 7. Складіть схему, напишіть рівняння електродних процесів та розрахуйте ЕРС ГЕ, який утворено із срібних електродів, занурених у розчини аргентум нітрату $AgNO_3$ з концентраціями 0,01 моль/л і 0,1 моль/л.

Розв'язування. В даному гальванічному елементі електродами є одна й та сама окисно-відновна система з різними значеннями концентрацій

потенціалвизначальних іонів у розчині. Такий гальванічний елемент має назву *концентраційний*.

Оскільки у прианодному розчині електроліту концентрація потенціалвизначальних іонів завжди *менша*, ніж біля катода, то схема такого ГЕ матиме вигляд:



У дужках наведені концентрації розчинів електролітів – солей Аргентуму. В загальному випадку ЕРС концентраційного ГЕ з металевих електродів розраховується за формулою:

$$\text{ЕРС} = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi_{\text{ox|red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]_{\text{катода}} - \varphi_{\text{ox|red}}^0 - \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]_{\text{анода}}$$

або

$$\text{ЕРС} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Me}_{\text{катод}}^{n+}]}{[\text{Me}_{\text{анод}}^{n+}]}.$$

Завдання 8. Для реакції, записаної рівнянням:



визначте напрямок її довільного перебігу, використовуючи значення стандартних потенціалів окисника і відновника. Запишіть рівняння анодного і катодного процесів, схему відповідного окисно-відновного ГЕ. Розрахуйте стандартну ЕРС цього ГЕ.

Розв’язування. Для довільного перебігу реакції у прямому напрямку потрібно, щоб *окисно-відновний потенціал окисника був більшим за окисно-відновний потенціал відновника*, а з точки зору електрохімічних процесів – електродний потенціал катода має бути більшим за електродний потенціал аноду.

У нашому випадку маємо:





Отже, за даними таблиці (див. додаток 2) маємо:

$$\varphi_{MnO_4^-|Mn^{2+}}^0 = +1,51 \text{ В} ;$$

$$\varphi_{I_2|\Gamma^-}^0 = +0,53 \text{ В}.$$

Таким чином, стандартний електродний потенціал катоду більший за стандартний електродний потенціал аноду. Тому доходимо висновку, що надана реакція перебігає в прямому напрямку.

Схема ГЕ з окисно-відновними електродами має такий вигляд:



а рівняння анодного і катодного процесів співпадають із вищенаведеними.

1.4 Завдання для самостійної роботи

1. Складіть схеми 2-х гальванічних елементів, в одному з яких цинк слугує відносно зовнішнього кола негативно зарядженим електродом, а в іншому – позитивно зарядженим електродом. Запишіть рівняння електродних процесів і ССР. Розрахуйте значення стандартних ЕРС гальванічних елементів за допомогою двох способів.

2. Поясніть, як буде залежати величина електродного потенціалу кисневого електрода від рН розчину, в який цей електрод занурено? Складіть схему ГЕ, що утворено кисневим електродом з рН = 2, і електродом, виконаним із магнію, що занурено у розчин його солі з концентрацією $[\text{Mg}^{2+}] = 0,001 \text{ моль/л}$. Запишіть рівняння електродних процесів і ССР. Розрахуйте ЕРС цього ГЕ.

3. Складіть схему ГЕ, що утворений водневим електродом з $\text{pH} = 5$, і електродом, що виконано із заліза та занурено у розчин його солі з концентрацією $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ моль/л. Запишіть рівняння електродних процесів і ССР. Розрахуйте величину ЕРС цього ГЕ.

4. Складіть схему ГЕ, що утворено кисневим електродом з $\text{pH} = 7$, і електродом, що виконано із міді та занурено у розчин її солі з концентрацією $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01$ моль/л. Запишіть рівняння електродних процесів і ССР. Розрахуйте величину ЕРС цього ГЕ.

5. Складіть схему ГЕ, що утворено водневим електродом з $\text{pH} = 9$, і електродом, що виконано із алюмінію та занурено у розчин його солі з концентрацією $[\text{Al}^{3+}] = 1$ моль/л. Запишіть рівняння електродних процесів і ССР. Розрахуйте величину ЕРС цього ГЕ.

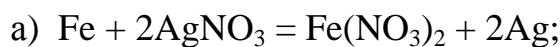
6. ЕРС гальванічного елемента, що утворений з залізної пластинки, яка занурена у розчин солі ферум(II) хлориду FeCl_2 з концентрацією $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, і платиновій пластинки, насиченої воднем і зануреної у розчин хлоридної кислоти HCl , дорівнює 1,48 В. Складіть схему ГЕ, запишіть рівняння електродних процесів і ССР. Визначте концентрацію HCl у розчині.

7. ГЕ утворено з нікелю, що занурений у розчин його солі з концентрацією іонів Нікелю $[\text{Ni}^{2+}] = 0,005$ моль/л, і з заліза, що занурено у розчин солі ферум(II) сульфату FeSO_4 . Якої концентрації повинен бути розчин солі Феруму, щоб ЕРС кола дорівнювала нулю? Складіть схему ГЕ, запишіть рівняння електродних процесів і ССР.

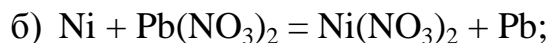
8. Складіть схему ГЕ, що утворений з марганцю й олова, що занурені у розчини їх солей з концентраціями по 0,05 моль/л кожна. Запишіть рівняння електродних процесів і ССР та розрахуйте ЕРС ГЕ.

9. ЕРС ГЕ, що утворений з кобальту, який занурено у розчин його солі з концентрацією іонів Кобальту $[\text{Co}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, і зі срібла, що занурений у розчин його солі, дорівнює 1,021 В. Визначте концентрацію іонів Ag^+ у розчині, складіть схему ГЕ, запишіть рівняння електродних процесів і ССР.

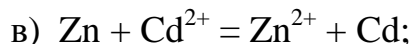
10. Складіть схему ГЕ, в якому проходить нижченаведена ОВР. Напишіть рівняння анодного і катодного процесів. Розрахуйте ЕРС цього ГЕ, якщо відомі концентрації солей металів:



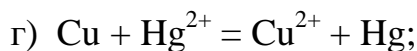
$[\text{Fe}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л}$, $[\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ моль/л}$.



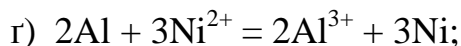
$[\text{Ni}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,0001 \text{ моль/л}$.



$[\text{Zn}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л}$, $[\text{Cd}^{2+}] = 1 \text{ моль/л}$.

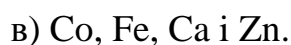
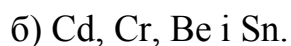
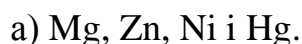


$[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ моль/л}$, $[\text{Hg}^{2+}] = 1 \text{ моль/л}$.



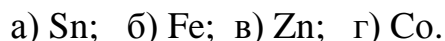
$[\text{Al}^{3+}] = 0,001 \text{ моль/л}$, $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л}$.

11. З 4-х наведених металів оберіть ті пари, які нададуть найбільшу й найменшу стандартну ЕРС складеного з них ГЕ. Для будь-якого з них складіть схему ГЕ, запишіть рівняння електродних процесів і ССР. Розрахуйте ЕРС ГЕ, якщо концентрації розчинів солей металів для анода і катода дорівнюють 0,01 моль/л і 0,1 моль/л, відповідно:



12. ЕРС ГЕ, утвореного з магнію, що занурено у розчин його солі з концентрацією іонів Магнію $[\text{Mg}^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$, і з цинку, що занурено у розчин його солі, дорівнює 1,700 В. Визначте концентрацію іонів Zn^{2+} у розчині його солі. Складіть схему ГЕ, запишіть рівняння електродних процесів і ССР.

13. Складіть схеми 2-х ГЕ, в одному з яких наведений нижче метал слугував би анодом, а в іншому – катодом. Для кожного ГЕ запишіть рівняння електродних процесів і ССР, розрахуйте стандартну ЕРС ГЕ:



14. Який ГЕ називають концентраційним? Складіть схему елемента, напишіть рівняння електродних процесів і розрахуйте ЕРС ГЕ, що утворено із мідних електродів, занурених у розчини CuSO_4 з концентраціями 0,01 моль/л та 0,1 моль/л.

15. За якої концентрації йонів Алюмінію Al^{3+} потенціал алюмінієвого електрода буде на 0,02 В менший за величину його стандартного електродного потенціалу φ^0 ?

16. Потенціал цинкового електрода становить 93 % від величини його стандартного електродного потенціалу φ^0 . Розрахуйте молярну концентрацію іонів Цинку Zn^{2+} у розчині.

1.5 Питання для самоконтролю

1. Як виникає електродний потенціал? Поясніть, який фізичний зміст поняття "електродний потенціал"?

2. Від яких факторів залежить електродний потенціал? Розкрийте фізичний зміст стандартного значення електродного потенціалу.

3. Як умовно записується схема електрода та рівняння електродної реакції (покажіть на 2–3-х прикладах).

4. Наведіть класифікацію електродів за різними ознаками.

5. Які особливості рівняння для розрахунку електродного потенціалу металевих електродів Ви знаєте?

6. Наведіть умовну схему, рівняння електродної реакції і рівняння Нернста для водневого електрода. У чому особливість стандартного електродного потенціалу водневого електрода?

7. Запишіть приклади схем гальванічних елементів, рівняння анодного і катодного процесів, а також сумарної струмоутворюючої реакції для пар металів з різними значеннями стандартних електродних потенціалів (наведіть 2–3 приклади).

8. Який знак заряду мають анод і катод гальванічного елементу по відношенню до зовнішнього електричного кола?
9. Що таке явище поляризації (концентраційна та хімічна поляризація) електродів? Як його можна пояснити?
10. Що таке електрорушійна сила і разрядна напруга ГЕ? Як зв'язані між собою ці величини?
11. Наведіть класифікацію хімічних джерел електричного струму та гальванічних елементів.
12. За допомогою рівнянь реакцій опишіть роботу гальванічних елементів Вольта, Данієля–Якобі, Вестона, Ле Кланше.
13. Дайте визначення поняття "паливні елементи", окресліть перспективи їх промислового використання у майбутньому.
14. У чому полягають особливості акумуляторів та акумуляторних батарей? В чому їх відмінність від гальванічних елементів?
15. За допомогою рівнянь реакцій опишіть роботу свинцевого та лужного акумуляторів.

2. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ

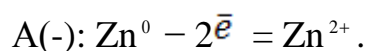
2.1 Умови перебігу та основні рівняння електрохімічної корозії

Корозія, тобто процес довільного руйнування поверхні металевих виробів, часто виявляє електрохімічний характер. Наприклад, якщо є два різні метали в контакті (зокрема, сплав, клепка або покриття), то виконуються всі умови, що є необхідними для виникнення та роботи ГЕ, а саме: наявність двох різних електрохімічних систем, замкненість зовнішнього і внутрішнього колів. Однак, такий ГЕ відрізняється від звичайного як за схемою, так і за електродними процесами, що відбуваються в ньому. Більш того, виникнення таких ГЕ є небажаним явищем, що призводить до втрати металів через їх іржавіння.

Отже, замість 2-х підібраних електролітів, розчинів солей відповідних металів, маємо лише один – електропровідне корозійне середовище, тобто електроліт середовища експлуатації виробу. Це може бути: а) вологе повітря, що містить кислі гази, наприклад, CO_2 , SO_2 , H_2S ; б) вологе повітря, що не містить цих газів; а також в) кислі водні розчини або г) нейтральні водні розчини, що не містять повітря чи кисню.

Первинний процес на аноді в цих корозійних ГЕ не відрізняється від процесу у звичайному ГЕ, тобто відбувається окиснення (корозія) металу, що має менше значення електродного потенціалу.

Наприклад, для випадку виробу з оцинкованого заліза корозії підлягає цинк як метал із меншим стандартним електродним потенціалом φ^0 (це так зване анодне покриття поверхні металу):



На катоді (на залізі) з електроліту корозійного середовища повинна відновлюватись електрохімічна система з найбільшим потенціалом. Це може

бути, наприклад, кисень повітря або розчинений у воді кисень, а також іони Гідрогену кислот, лугів або води. Отже, найпоширенішими окисниками є Оксиген та іон Гідрогену.

При цьому потрібно пам'ятати, що при відновленні іонів Гідрогену кислот, лугів або води потенціал катодного процесу розраховують за формулою для водневого електрода, підставляючи різні значення рН:

$$\varphi_{H^+/H_2} = -0,059\text{pH},$$

а при відновленні кисню повітря або розчиненого у воді кисню потенціал катодного процесу розраховують за формулою для кисневого електрода:

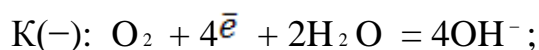
$$\varphi_{O_2/OH^-} = 1,23 - 0,059\text{pH}.$$

Таблиця 2.1 – Значення потенціалів окисників для різних середовищ

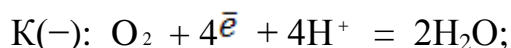
pH	0	7	14
$\varphi_{H^+/H_2}, \text{В}$	0	-0,41	-0,82
$\varphi_{O_2/OH^-}, \text{В}$	1,23	+0,82	+0,41

Для вищенаведеного прикладу електрохімічної корозії металів катодні процеси можуть бути записані такими рівняннями:

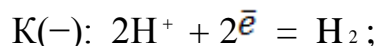
а) у нейтральному та лужному вологому середовищі, що містить повітря або кисень (аероване середовище):



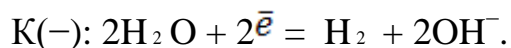
б) у кислому середовищі, що містить повітря (аероване кисле середовище):



в) у кислому середовищі за відсутності кисню чи повітря (деаероване кисле середовище):



г) у нейтральному та лужному середовищах за відсутності кисню чи повітря (деаероване середовище):



Загальна схема *корозійного гальванічного елементу* (корозійної пари) має вигляд:

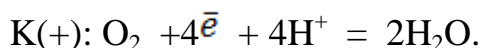
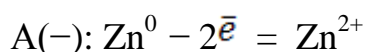


Наприклад:



Схема складена для корозійної пари – оцинкованого заліза, яке знаходиться у кислому середовищі з доступом повітря чи кисню. Воду в схемі можна не записувати, оскільки іони Гідрогену існують саме у водному середовищі.

Електродні рівняння мають вигляд:



Отже, у цьому випадку кородує цинкове покриття, а залізо залишається захищеним. При перебігу вторинного процесу йони Zn^{2+} утворюють сіль з відповідними кислотними залишками.

Сплави металів доволі часто є так званими *механічними сумішами*, коли мікрозерна одного металу знаходяться у тісному контакті з мікрозернами іншого металу. Це, наприклад, такі сплави металів, як: 1) монель-метал (30 мас.% нікелю, 70 мас. % міді); 2) магналій (20 мас.% магнію, 80 мас.% алюмінію); 3) монетний сплав (мідь та 38–45 мас.% цинку); 4) дюралюміній

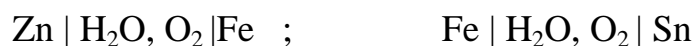
(93–95 мас.% алюмінію, 3,5–5,5 мас.% міді, є домішки мангану та магнію); 5) бронза (90 мас.% міді, 10 мас.% олова); 6) константан (60 мас.% міді, 40 мас.% нікелю); 7) ніхром (60 мас.% нікелю, 40 мас.% хрому); 8) електрон (80 мас.% магнію, 20 мас.% цинку); 9) антифрикційний сплав для заливки підшипників (99 мас.% свинцю, 1 мас.% кальцію); 10) латунь (сплав міді з цинком (30–35 мас.%); 11) нержавіюча сталь (сплав заліза з 8 %мас. нікелю та 18 %мас. хрому).

Розглянемо приклади розв’язування завдань. Зауважимо, що в усіх завданнях з електрохімічної корозії металів та сплавів у відповідях потрібно обов’язково наводити схеми корозійних пар та записувати електродні рівняння анодного й катодного процесів.

2.2 Приклади розв’язування типових завдань

Завдання 1. Як проходить атмосферна корозія лудженого, тобто покритого оловом, і оцинкованого заліза, тобто покритого цинком, (водневий показник середовища $\text{pH}=7$) при порушенні цілісності покриття?

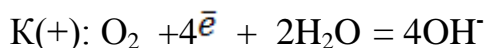
Розв’язання: Якщо корозія перебігає з доступом повітря, то це означає, що середовище нейтральне кисневмісне. Оскільки $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$, то залізо у парі з цинком буде відігравати роль катода (тому й не буде руйнуватись), а у парі із оловом – анодом (буде кородувати). Схеми корозійних пар й анодних процесів мають вигляд:



На катоді, в свою чергу, теоретично можливі два процеси – відновлення катіонів Гідрогену води (потенціал цього процесу розраховується за формулою для водневого електроду і за $\text{pH} = 7$ дорівнює $-0,41 \text{ В}$) і відновлення кисню

повітря (потенціал у цьому випадку розраховується за формулою для кисневого електрода і за $pH = 7$ дорівнює 0,82 В).

Отже, порівнюючи ці значення потенціалів, доходимо висновку, що на катоді в цих двох випадках буде відновлюватись кисень як система, яка має більший електродний потенціал:



Зауважимо, що катодні процеси відбуваються на залізі (у першому випадку) і на олові (у другому випадку).

Завдання 2. Яке металеве покриття називають анодним, а яке – катодним? Які з наведених металів (хром, берилій, кобальт, магній, нікель, мідь) можуть виступати в якості анодного і катодного покриття для виробу з алюмінію, що знаходиться:

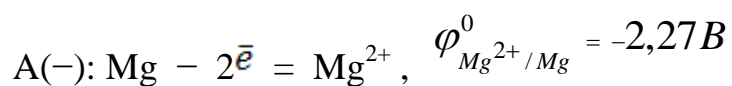
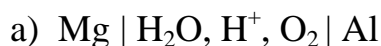
а) у вологому повітрі ($pH = 6$), яке містить кислі гази – CO_2 і SO_2 ;

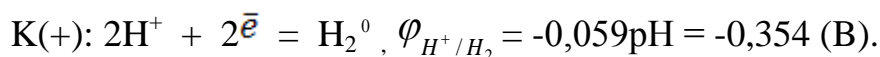
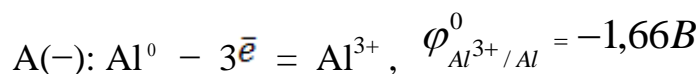
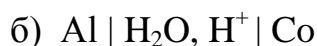
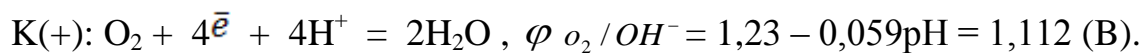
б) у сильно кислому знекисненому середовищі ($pH = 2$)?

Наведіть приклади повних характеристик корозійних пар різних типів. Зробіть висновок щодо швидкості корозійних процесів у цих середовищах.

Розв’язування. Анодним покриттям є покриття із металу, який має менший електродний потенціал за електродний потенціал металу виробу, а у металу катодного покриття електродний потенціал, навпаки, більший за електродний потенціал металу виробу. Отже, *анодними покриттями* для алюмінію будуть такі метали, як магній Mg і берилій Be. При пошкодженні анодного покриття кородувати буде метал покриття. *Катодними ділянками* для виробу з алюмінію будуть метали Cr, Co, Ni, Cu.

Наводимо характеристику 2-х корозійних пар різних типів, які утворюються за умов порушення цілісності шару покриття:





Таким чином, корозія у випадку (а) проходить швидше, оскільки різниця потенціалів анодних і катодних процесів більша, ніж у випадку (б).

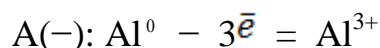
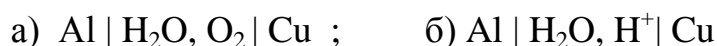
Завдання 3. Алюміній склепали з міддю. Який із металів буде кородувати, якщо ці метали знаходяться, наприклад:

а) у вологому повітрі;

б) у знекисненому електроліті з рН середовища менше 7 одиниць?

Наведіть характеристики утворених корозійних пар.

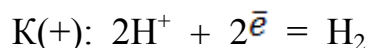
Розв'язування. Алюміній має менше значення $\varphi_{Al^{3+}/Al}^0$ за значення $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0$ міді, тому він буде анодом у корозійних парах і кородуватиме:



У нейтральному середовищі (схема (а)) потенціали водневого й кисневого електродів дорівнюватиме, відповідно, -0,41 В та +0,82 В. Тому на катоді у описаному випадку буде відновлюватись кисень:

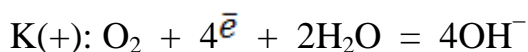
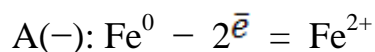


б) На катоді (схема (б)) більше значення потенціалу буде у H^+ у кислоті, ніж у воді. Тому катодний процес відбуватиметься таким чином:

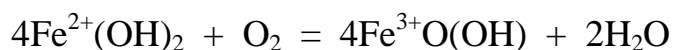


Завдання 4. Опишіть процеси електрохімічної корозії сталевго виробу у середовищі вологого повітря, через що відбувається утворення іржа на поверхні виробу. При розв'язуванні потрібно врахувати, що на поверхні сталевго виробу є ділянки, заповнені цементитом – карбідом заліза Fe_3C , які й відіграють роль катода у мікрокорозійних парах.

Розв'язування. Наведемо характеристику та схему корозійної пари:



Унаслідок вторинних процесів окиснення йонів Феруму(II) киснем повітря на поверхні виробу утвориться ферум(III) оксигідроксид (іржа):



2.3 Завдання для самостійної роботи

В усіх наведених нижче завданнях у відповідях наводяться схеми корозійних пар, а також електронні рівняння анодного й катодного процесів.

1. Поясніть, у чому полягає сутність протекторного захисту металів від електрохімічної корозії? Наведіть приклад захисту виробу з нікелю в електропровідному середовищі, що містить розчинений кисень.

2. Надайте відповідь, яке металеве покриття називають анодним, а яке – катодним? Наведіть приклади металів, які можуть виступати в якості анодних і катодних покриттів для вказаного нижче металу, який знаходиться:

а) у вологому повітрі;

б) у сильнокислому знекисненому середовищі.

Наведіть приклади характеристик корозійних пар різних типів.

1) Al; 2) Ni; 3) Fe; 4) Cr; 5) Co.

3. Чому хімічно чисте залізо виявляється значно більш стійким до корозії, ніж залізо технічне? Наведіть характеристики корозійних пар, які працюють за наявності електрохімічної корозії технічного заліза:

- а) у вологому ґрунті, яке містить повітря;
- б) у вологому повітрі.

4. Чому руйнацію металу, що відбувається у природних умовах, зокрема, на повітрі, у вологому ґрунті або у воді, називають електрохімічною корозією? Опишіть процес електрохімічної корозії залізного виробу, що покритий тонким шаром хрому, за умови порушення цілісності покриття, якщо цей виріб знаходиться:

- а) у кислому електроліті, який не містить повітря;
- б) у нейтральному електроліті ($\text{pH} = 7$), який має доступ повітря.

5. Опишіть процес електрохімічної корозії залізного виробу, який покритий тонким шаром нікелю, за умови порушення цілісності покриття, якщо цей виріб знаходиться:

- а) в умовах морського клімату;
- б) у нейтральному електроліті ($\text{pH} = 7$), яке не містить повітря.

6. Виріб з Алюмінію має контакт з міддю. Який з цих двох металів буде кородувати, якщо метали знаходяться:

- а) у вологому повітрі;
- б) у кисневмісному електроліті з $\text{pH} < 7$?

Наведіть характеристики утворених корозійних пар.

7. Залізний виріб має контакт з міддю. Який з металів буде кородувати, якщо метали знаходяться у:

- а) вологому повітрі, яке містить кислі гази CO_2 та SO_2 ;
- б) кисневмісному електроліті з $\text{pH} = 7$?

Наведіть характеристики утворених корозійних пар.

Сплави металів досить часто можуть бути так званими механічними сумішами, коли мікрозерна одного металу контактують з мікрозернами іншого металу. Отже, наведіть характеристики мікрогальванічних пар, що утворені на поверхні наведених нижче сплавів у вказаних струмопровідних електролітних системах.

8. а) Монель-метал (30 мас.% Ni та 70 мас.% Cu), кисневмісний електроліт:

а) $\text{pH} < 7$;

б) $\text{pH} = 7$.

9. Магналій (20 мас. % Mg, 80 мас. % Al):

а) вологе повітря;

б) слабокислі аеровані ґрунти.

10. Монетний сплав (мідь та 38–45 мас % цинку):;

а) кислий ($\text{pH} < 7$) безповітряний електроліт;

б) нейтральний ($\text{pH} = 7$) безповітряний електроліт.

11. Дюралюміній (93–95 мас.% Al, 3,5–5,5 мас.% Cu, є домішки Mg і Mn):

а) вологе повітря, яке містить такі гази, як SO_2 , CO_2 , H_2S ;

б) нейтральний ($\text{pH} = 7$) безповітряний електроліт.

12. Бронза (90 мас. % Cu, 10 мас. % Sn):;

а) вологе повітря;

б) аерований ґрунт ($\text{pH} = 5$).

13. Константан (60 мас.% міді та 40 мас.% нікелю);

а) середовище, яке містить такі компоненти, як H_2O , HCl , O_2 ;

б) середовище, яке містить воду та кисень.

14. Ніхром (60 мас. % Ni, 40 мас. % Cr);

а) кислий ($\text{pH} < 7$) безповітряний електроліт;

б) вологе повітря.

15. Електрон (80 мас. % Mg, 20 мас. % Zn);

а) кисневмісний електроліт ($\text{pH} = 7$);

б) електроліт ($\text{pH} = 7$), який не містить кисню.

16. Антифрикційний сплав для заливки підшипників (99 мас.% свинцю та 1 мас.% кальцію):

- а) вологе повітря;
- б) безповітряне струмопровідне середовище.

17. Латунь (сплав міді з цинком);

- а) кислі аеровані ґрунти;
- б) вологе повітря.

18. Нержавіюча сталь являє собою сплав заліза з 8 мас.% нікелю та 18 мас.% хрому. Опишіть процеси електрохімічної корозії, що відбуваються на поверхні виробу з нержавіючої сталі в атмосферному повітрі промислового району (вологе повітря містить такі гази, як SO_2 , CO_2 , H_2S тощо).

19. Дві пластини з заліза, одна з яких частково покрита шаром олова, а інша – міддю, знаходяться у вологому повітрі. На якій з пластин швидше з'явиться іржа і чому саме? Наведіть характеристики утворених корозійних пар.

2.4 Питання для самоконтролю

1. Що таке корозія? Які типи корозії металів і сплавів Вам відомі? Які умови перебігу електрохімічної корозії?

2. Чим відрізняються схеми корозійних пар від схем відповідних гальванічних елементів? Наведіть рівняння катодних процесів у найпоширеніших у природі середовищах.

3. Що таке анодне, катодне покриття? Які метали можна використовувати як анодні та катодні покриття для металевого виробу?

4. Проаналізуйте, які переваги мають анодні та катодні покриття? Назвіть їх недоліки.

5. У чому зміст електрохімічних методів захисту металів та сплавів від корозії? Розкрийте суть протекторного захисту та методу зовнішнього потенціалу.

3. ЕЛЕКТРОЛІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ТА РОЗТОПІВ

3.1 Теоретичні основи електролізу

Електроліз це сукупність окисно-відновних процесів, що відбуваються на електродах під час проходження постійного електричного струму крізь розчин чи розплав електроліту.

Напругу електричного струму, яка прикладається до електродів для того, щоб "запустити" процес електролізу, називають *напругою розкладу* і розраховують таким чином

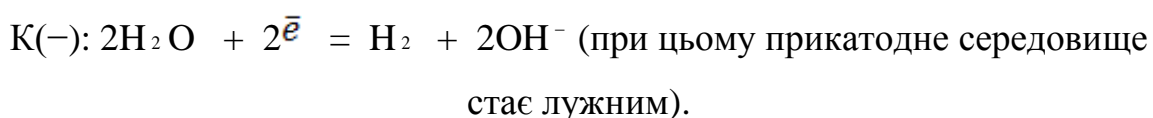
$$U_{\text{розкладу}} = \varphi_{\text{анода}} - \varphi_{\text{катода}}$$
$$U_{\text{розкладу}} > 0, \text{ В}$$

і повинна мати мінімальне значення. Отже, для того щоб процес електролізу пішов, $\varphi_{\text{анода}}$ повинен бути мінімальним, а $\varphi_{\text{катода}}$ — максимальним.

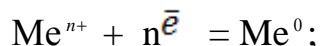
На катоді при електролізі, як й у ГЕ, відбуваються *процеси відновлення*. Відновлюються, як правило, позитивно заряджені йони (катіони), зокрема: Me^{n+} , H^+ або йони Гідрогену води ($\text{H}-\text{OH}$). Отже, при електролізі катод приєднують до негативного полюсу джерела постійного електричного струму (ДПЕС).

Ураховуючи, що електродний потенціал φ водневого електроду залежить від кислотності розчину та перенапруги виділення водню й може змінюватись у інтервалі від -1,6 В до -0,41 В, то можна дійти таких висновків:

- якщо φ металу менший за -1,6 В, то на катоді відновлюються катіони Гідрогену води згідно рівняння:

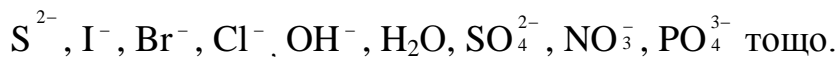


- якщо φ металу більший за $-0,41$ В, то відновлюються йони металу згідно рівняння:



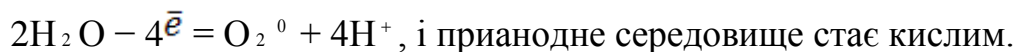
- якщо φ металу знаходиться у інтервалі від $-1,6$ до $-0,41$ В, то *одночасно* відновлюються й йони металу та йони Гідрогену з води. Однак змінюючи умови процесу (наприклад, концентрацію розчину солі металу, кислотність, густину току або матеріал електроду) можна досягти і того, що відновлюватися буде тільки метал.

На аноді при електролізі, як й у ГЕ, відбуваються *процеси окиснення*. Окиснюються при цьому негативно заряджені йони (аніони), а саме: кислотні залишки й атоми Оксигену води. Процес повинен проходити при мінімальному значенні електродного потенціалу анода. Отже, можна використовувати *емпіричне правило "простого аніону"*, що надає послідовність окиснення аніонів на аноді. Отже, чим простішим є за складом аніон, тим менше значення потенціалу він має і тим легше відбувається його окиснення:

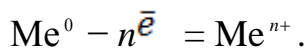


Напрямок зростання електродних потенціалів φ у цьому ряді – зліва направо. Тобто, якщо у водному розчині є так звані "прості аніони", то вони окиснюватимуться першими, наприклад, $\text{S}^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}^0$.

Але якщо їх у розчині немає, то окиснюється Оксиген з води:



У випадку, коли анод виготовлений із металу, що має електродний потенціал менший за потенціал окиснення Оксигену води ($\varphi < 0,82$ В), то відбуватиметься окиснення цього металу за схемою:



Це так званий *активний або реагуючий анод*.

Кількісно масу речовини, яка виділяється під час електролізу, розраховують за законом *Фарадея*:

$$m(x) = \frac{M(x)I\tau}{nF}, \quad (3.1)$$

де $m(x)$ – маса речовини, що утворилась при електролізі, г; $M(x)$ – молярна маса речовини, г/моль; I – сила струму, А; τ – час проведення електролізу, с (або год, якщо стала Фарадея $F = 26,8$ А·год); n – кількість електронів, що беруть участь у електродному процесі; F – стала Фарадея ($F \approx 96500$ А·с або Кл/моль).

Кулонометрія це метод визначення кількості речовини шляхом його перетворення на продукт реакції під дією певної кількості електрики. Точність методу становить 0,1–0,5 %, отже, його можна використовувати для багатокomпонентних розчинів.

Кулонометр не потрібно калібрувати, але обов'язковою умовою використання прямого кулонометричного методу є 100 %-й вихід за струмом реагуючої речовини (всі інші речовини у суміші не повинні реагувати). Це досягається постійною підтримкою сталого потенціалу електроду й вимірюванням величини електричного струму, який проходить через електрод.

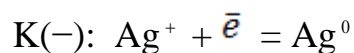
На початку роботи електричний струм матиме найбільше значення, оскільки концентрація реагуючої речовини найбільша. З часом величина струму зменшується, і наприкінці струм спадає до нульової мітки (за умови використання амперометричного варіанту вимірювання). Якщо ж 100 %-й вихід реагенту досягти неможливо, то використовують *електрогравіметричний* метод. При цьому реагент осаджується на електроді, а його масу визначають за різницею мас електрода до і після проходження електролізу.

3.2 Приклади розв'язування типових завдань

Завдання 1. Розрахуйте масу, а для газів об'єми (н. у.) речовин, які виділяються на електродах під час електролізу водного розчину аргентум

нітрату AgNO_3 з графітовими (інертними) електродами, якщо сила струму дорівнює 2 А, а тривалість процесу – 1 год.

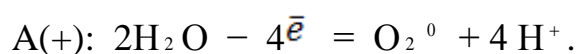
Розв’язування. Запишемо рівняння катодного й анодного процесів:



$$\varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 = +0,80 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2} = -0,41 \text{ В}.$$

Отже, за так званим правилом "простого аніону" на аноді:



Розраховуємо масу срібла:

$$m(\text{Ag}) = \frac{108 \cdot 2 \cdot 3600}{1 \cdot 96500} \approx 8,06 \text{ (г)}.$$

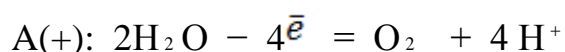
Розраховуємо об’єм кисню, застосовуючи формулу закону Фарадея для газів (н. у.):

$$V(\text{газу}) = \frac{V_m^0 I \tau}{nF} ; \quad (3.2)$$

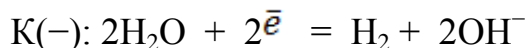
$$V(\text{O}_2) = \frac{22,4 \cdot 2 \cdot 3600}{4 \cdot 96500} \approx 0,42 \text{ (л)}.$$

Завдання 2. Обчисліть масу речовини, яка виділяється на катоді під час електролізу розчину Na_2SO_4 , якщо на аноді виділяється 1,12 л кисню (н. у.).

Розв’язування. Запишемо рівняння анодного й катодного процесів. На аноді має перебігати процес окиснення системи з найменшим потенціалом. Тому за правилом "простого аніону" це окиснення Оксигену води:



На катоді вибираємо процеси серед відновлення йонів Натрію ($\varphi_{Na^+|Na}^0 = -2,71$ В) та йонів Гідрогену води ($\varphi_{H_2O|H_2} = -0,41$ В). Оскільки найбільший потенціал має процес відновлення йонів Гідрогену води, то він проходитиме в першу чергу. Отже:



Тобто, й на катоді, й на аноді при електролізі бере участь тільки вода. При цьому сіль Na_2SO_4 не витрачається, а тільки посилює електропровідність розчину.

При розрахунках найпростіше розраховувати об'єм водню, який виділяється на катоді, за формулою:

$$I\tau = \frac{V(O_2)n(O_2)F}{V_m^0(gaza)} = \frac{V(H_2)n(H_2)F}{V_m^0(gaza)} \quad (3.3)$$

Обчислюємо об'єм водню, який виділяється під час електролізу водного розчину натрій сульфату Na_2SO_4 :

$$V(H_2) = \frac{V(O_2)n(O_2)F}{n(H_2)} = \frac{1,12 \cdot 4}{2} = 2,24 \text{ (л)}.$$

І наприкінці, розраховуємо масу водню, що утворився на катоді:

$$m(H_2) = M(H_2) \frac{V(H_2)}{V_m^0(H_2)} = \frac{2,24 \cdot 2}{22,4} = 0,2 \text{ (г)}.$$

Завдання 3. При електролізі розчину нітрату двохвалентного металу струмом силою 1 А впродовж 1 години на катоді виділилось 2,219г металу. Визначте невідомий метал.

Розв'язування: Згідно з формулою (3.3) розраховуємо молярну масу атомів металу та визначаємо відносну атомну масу невідомого металу:

$$M(x) = \frac{mnF}{I\tau} = \frac{2,219 \cdot 2 \cdot 96500}{1 \cdot 3600} = 118,96 \text{ (г/моль)}.$$

$$M_r(x) = 118,96$$

Отже, за періодичною системою Д. І. Менделєєва знаходимо невідомий метал – олово.

Завдання 4. Скільки часу знадобиться для електролізу водного розчину NaCl для того, щоб при силі струму 2А утворився хлор об'ємом 11,2 л (н. у.), якщо вихід за струмом дорівнює 80 %?

Розв'язування. Для підрахунку необхідного часу скористуємось формулою (3.3):

$$\tau_{теорет.} = \frac{V(zazu)nF}{V_m^o(zazu)I} = \frac{11,2 \cdot 2 \cdot 96500}{22,4 \cdot 2} = 48250(c)$$

Вихід за струмом (або практичний вихід) це:

$$B_c = \frac{m_{прат.}}{m_{теорет.}} \cdot 100\% = \frac{\tau_{теорет.}}{\tau_{прат.}} \cdot 100\%$$

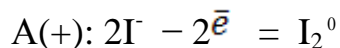
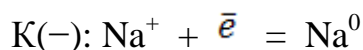
Тобто, маса одержаної речовини, зазвичай, менша за теоретичну, а потрібний для проведення час виявляється більшим за теоретично розрахований. У нашому випадку розраховуємо час, який потрібен для виділення заданої кількості речовини:

$$\tau_{прат.} = \frac{\tau_{теорет.}}{B_c} \cdot 100 = \frac{48250 \cdot 100}{80} = 60312,5(c) \text{ або } 16,75(год.)$$

Завдання 5. Які продукти, якої маси виділяються на електродах під час повного розкладання натрій йодиду NaI масою 300 г, який знаходиться:

- а) у розплавленому стані;
- б) у водному розчині.

Розв'язування. а) У розплаві натрій йодиду NaI на електродах відбуватимуться процеси:



Молярна маса солі $M(NaI)$ чисельно дорівнює відносній молекулярній масі речовини $M_r(NaI)$; отже, $M_r(NaI) = 23 + 127 = 150$; $M(NaI) = 150$ (г/моль).

Тому для розрахунку маси натрію та йоду складемо пропорції:

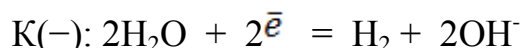
$$\begin{array}{r} 150 \text{ г NaI} - 23 \text{ г Na} \\ 300 \text{ г NaI} - x_1 \text{ г Na} \end{array}$$

$$\text{Звідки } x_1 = m(Na) = 46 \text{ г.}$$

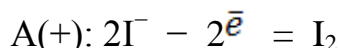
$$\begin{array}{r} 150 \text{ г NaI} - 127 \text{ г I}_2 \\ 300 \text{ г NaI} - x_2 \end{array}$$

$$\text{Звідки } x_2 = m(I_2) = 254 \text{ г.}$$

б) При електролізі водного розчину NaI на катоді, як і в задачі 1, з двох теоретично можливих процесів реалізується лише процес відновлення іонів Гідрогену з води за рівнянням:



На аноді же, згідно з правилом "простого аніону", обираємо процес окиснення аніонів Йоду (той самий процес, що й у випадку розплаву):



Оскільки маса виділеного при цьому йоду дорівнює 254 г, що становить 2 моль речовини ($n(x) = m(x) / M(x) = 254 / 127 = 2$ (моль)), то й кількість газоподібного водню, що виділяється на катоді, також буде 2 моль (або 4 г) ($m(x) = n(x) M(x) = 2 \cdot 2 = 4$ (г)).

Завдання 6. Залізний предмет загальною площею поверхні $0,08 \text{ м}^2$ було занурено у розчин солі Нікелю в якості катоду. Через систему пропускали струм силою $3,15 \text{ А}$ упродовж 42 хв . Яку товщину шару нікелю було одержано за цих умов ($\rho_{\text{Ni}} = 900 \text{ кг/м}^3$)?

Розв'язування. Розрахуємо масу нікелю, що утворився на залізному предметі під час електролізу:

$$m(\text{Ni}) = \frac{M(x) \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F} = \frac{59 \cdot 3,15 \cdot 42 \cdot 60}{2 \cdot 96500} = 2,43(z)$$

Пам'ятаючи, що $m = \rho V$, а $V = Sh$

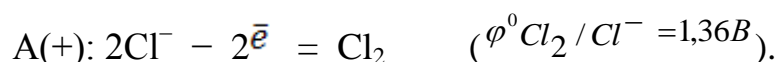
$$h = \frac{V}{S} = \frac{m}{\rho \cdot S} = \frac{2,43 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{8,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3 \cdot 9 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2} = 3,41 \cdot 10^{-4} \text{ м або } \approx 0,34 \text{ мм}$$

Завдання 7. Наведіть рівняння катодного та анодного процесів під час електролізу водного розчину, що містить суміш $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ і KCl . Електроди при електролізі взято інертні; сила струму та напруга в системі— мінімально необхідні.

Розв'язування. Напругою розкладу при електролізі є різниця потенціалів аноду і катоду, за яких перебігає цей процес. Вона повинна бути мінімальною величиною і сягає цього при мінімальному значенні потенціалу анода і максимальному значенні потенціалу катода, тобто:

$$U_{\text{розкладу}} = \varphi_{\text{анода}}(\text{min.}) - \varphi_{\text{катода}}(\text{max.})$$

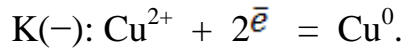
За емпіричним правилом "простого аніону" на аноді будуть окиснюватись аніони Хлору згідно рівняння реакції:



На катоді будуть відновлюватись катіони Купруму, оскільки:

$$\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,41\text{В} \quad ; \quad \varphi^0_{\text{K}^+/\text{K}} = -2,92\text{В}.$$

$$\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} > \varphi^0_{\text{K}^+/\text{K}}.$$

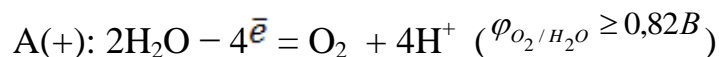


$$\text{Тоді } U_{\text{розкладу}} = 1,36 - 0,34 = 1,02 \text{ (В)}.$$

Завдання 8. У якій послідовності з водних розчинів солей на катоді розряджатимуться йони Ag^+ , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{4+} ? Який процес відбуватиметься на інертному аноді, якщо взяти нітрати наведених металів?

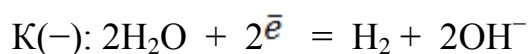
Розв'язування. На катоді відновлення йонів металів відбуватиметься у напрямку зменшення електродних потенціалів, тобто в першу чергу відновлюватимуться йони Аргентуму Ag^+ ($\varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,80 \text{ В}$), потім – йони Купруму Cu^{2+} ($\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$), а далі – йони Стануму Sn^{4+} ($\varphi^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = +0,15 \text{ В}$). І наприкінці, одночасно відновлюватимуться йони Феруму й Гідрогену, які мають приблизно однакові значення стандартних електродних потенціалів: $-0,44 \text{ В}$ та $-0,41 \text{ В}$, відповідно.

Отже, за емпіричним правилом "простого аніону" на аноді буде окиснюватись Оксиген з води за рівнянням:

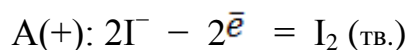
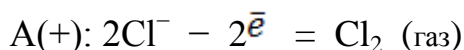


Завдання 9. При електролізі водного розчину якої з наведених солей: KCl , CuSO_4 , NaI на електродах будуть виділятися тільки газу? Запишіть рівняння процесів, що відбуваються на аноді та катоді.

Розв'язування. На катоді буде відновлюватись катіон Гідрогену води у випадках електролізу водних розчинів KCl і NaI :



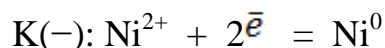
Далі проаналізуємо анодні процеси для наведених розчинів згідно із правилом "простого аніону":



Отже, на катоді й аноді виділяються тільки гази (водень і хлор, відповідно) тільки під час електролізу водного розчину калій хлориду KCl з використанням інертних електродів.

Завдання 10. Складіть рівняння анодних та катодних процесів, які відбуваються при електролізі розчину нікол(II) сульфату NiSO₄, якщо анод: а) платиновий; б) нікелевий. Із чого зроблений анод – платини або нікелю за умови, якщо його маса за 10 хв. зменшилася на 5,87 г? Розрахуйте силу струму, необхідну для проведення електролізу.

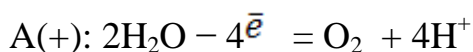
Розв’язування. Матеріал аноду не впливає на катодний електродний процес, тобто можуть відновлюватись катіон Гідрогену води ($\varphi \geq -0,41 \text{ В}$) та катіони Нікелю ($\varphi = -0,25 \text{ В}$). Другий процес має більше промислове значення та більше значення стандартного електродного потенціалу, тому запишемо саме його:



На аноді буде окиснюватись система з найменшим значенням електродного потенціалу (див. додаток 1):

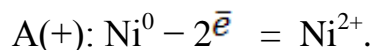
$$a) \varphi_{Pt^{2+}/Pt}^0 = 1,19 \text{ В}; \varphi_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}^0 = 2,08 \text{ В}; \varphi_{O_2/H_2O} \geq 0,82 \text{ В} \text{ — тобто окиснюватися}$$

буде катіон Гідрогену з води:



$$б) \varphi_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}^0 = 2,08 \text{ В}; \varphi_{Pt^{2+}/Pt}^0 = 1,19 \text{ В}; \varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25 \text{ В} \text{ — тобто}$$

окиснюватися буде матеріал нікелевого аноду (це так званий розчинний, або активний анод):



в) у цьому випадку анод виготовлено із нікелю, оскільки при електролізі розчину він зменшується за масою. Розраховуємо силу струму, застосовуючи формулу (3.3):

$$I = \frac{mnF}{M\tau} = \frac{5,87 \cdot 2 \cdot 96500}{59 \cdot 600} \approx 32 \text{ (A)}.$$

3.3 Завдання для самостійної роботи

При розв'язуванні завдань потрібно записувати рівняння електродних процесів (анодного й катодного).

1. Яка маса (у грамах) сульфатної кислоти H_2SO_4 утворюється біля анода під час електролізу розчину натрій сульфату Na_2SO_4 , якщо на аноді виділяється 1,12 л кисню (н. у.)? Обчисліть масу речовини, яка виділяється на катоді.

2. Під час електролізу розчину нітрату двохвалентного металу струмом силою 1 А протягом 1 год. на катоді виділився метал масою 2,219 г. Визначте цей невідомий метал.

3. Через послідовно включені в коло постійного струму розчини AgNO_3 і CuCl_2 пропускають струм силою 5 А упродовж 10 хв. Яка маса кожного з металів виділиться на катодах за таких умов?

4. Під час електролізу розчинів AgNO_3 , CuSO_4 і BiCl_3 , які знаходяться в послідовно з'єднаних електролізерах, виділилось 5,4 г срібла. Обчисліть маси міді й вісмуту, що виділились за таких умов.

5. Скільки часу знадобиться для електролізу розчину натрій хлориду NaCl для того, щоб при силі струму 2 А виділити хлор об'ємом 11,2 л (н. у.), якщо вихід за струмом дорівнює 80 %?

6. Які продукти, якої маси виділяються на електродах під час повного розкладання натрій йодиду NaI масою 300 г, який знаходиться: а) у розплавленому стані; б) у водному розчині.

7. Залізний виріб загальною площею $0,08 \text{ м}^2$ занурено як катод у розчин солі Нікелю. Через систему пропускали струм силою 3,15 А упродовж 42 хв. Яку товщину шару нікелю, що виділився за таких умов ($d_{\text{Ni}} = 8900 \text{ кг/м}^3$), отримуємо?

8. Напишіть рівняння анодного та катодного процесів при електролізі водного розчину, що містить суміш наведених нижче речовин. Електроди взято інертні; сила струму та напруга у системі – мінімально необхідні:

а) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ і KCl .

б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ і H_2SO_4 .

в) KNO_3 і CaCl_2 .

г) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ і Na_2SO_4 .

9. У якій послідовності на катоді з водних розчинів розряджаються такі йони, як Ag^+ , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} ? Який процес відбувається на інертному аноді, якщо взяти нітрати наведених металів? Відповідь обґрунтуйте.

10. Під час електролізу розчину якої із наведених солей на електродах виділятимуться лише газу? Запишіть рівняння анодного та катодного процесів. Розрахуйте об'єми газів, що виділяються за н. у. на електродах при пропусканні через розчин вказаної кількості електрики.

а) KCl , CuSO_4 , NaI ; 4825 Кл.

б) AgNO_3 , Na_2SO_4 , CuCl_2 ; 10722,2 Кл.

в) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, AuCl_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; сила струму 4 А, час електролізу 60 хв.

г) NiSO_4 , BaCl_2 , KBr ; сила струму 2 А, час електролізу 1 год. 40 хв.

11. Чим саме відрізняється електроліз водних розчинів електролітів від електролізу розплавів? Запишіть рівняння анодного й катодного процесів при електролізі з інертними електродами нижче наведених речовин. Розрахуйте маси (або об'єми для газів, н. у.) речовин, які виділилися на електродах за заданих умов електролізу.

а) CuCl_2 ; кількість пропущеної через розчин електрики – 11580 Кл.

б) NaOH ; сила струму – 13,4 А, час електролізу – 12 хв.

в) KI із ртутним катодом, сила струму – 3 А, час електролізу – 2 год.

г) AlCl_3 ; кількість пропущеної через розчин електрики – 9650 Кл.

12. Струм силою 4 А пропустили через електролізер упродовж 16 хв. 5 с. За цей час на катоді виділився свинець масою 4,14 г з розплаву одної з його сполук. Встановіть, Плюмбуму якої валентності (II або IV) була сполука. Запишіть рівняння

анодного й катодного процесів водного розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ на інертних електродах.

13. Під час електролізу однієї з сполук Стануму струмом силою 10А за 3 хв. на електродах виділяється метал масою 0,554 г і хлор об'ємом 209 мл (н. у.). Встановіть формулу сполуки.

14. Для одержання 1 м³ (н. у.) хлору під час електролізу водного розчину магній хлориду MgCl_2 було пропущено через розчин 2423 А·ч електрики. Визначте вихід за струмом, надайте повну схему електролізу солі з використанням графітових електродів.

15. Складіть рівняння анодного й катодного процесів, які відбуваються під час електролізу розчину нікол(II) сульфату NiSO_4 , якщо анод: а) платиновий; б) нікелевий. Із якого металу зроблений анод – платини чи нікелю, якщо його маса за 10 хв. зменшилася на 5,87 г? Визначте силу струму електролізу.

16. Запишіть рівняння анодного й катодного процесів при електролізі розчину $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ із застосуванням: а) графітового анода; б) алюмінієвого анода. Обчисліть масу речовин (або об'ємів за н. у. у випадку виділення газів), що утворилися на електродах при пропусканні через розчин струму силою 5 А упродовж 30 хв.

3.4 Питання для самоконтролю

1. Поясніть, у чому суть електролізу. Проаналізуйте за допомогою прикладів рівняння катодного й анодного процесів, а також сумарного рівняння хімічної реакції при електролізі.

2. Який фактор обумовлює правильність вибору катодного й анодного процесів?

3. Які особливості притаманні електролізу водних розчинів солей із застосуванням інертних електродів? Сформулюйте правило "простого аніону".

4. Що таке напруга розкладу при електролізі та як її можна розрахувати?

5. Сформулюйте закони електролізу Фарадея та надайте пояснення до них.

6. У чому особливість процесів, що відбуваються під час електролізу з реагуючим (активним, розчинним) анодом?

ВИКОРИСТАНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА

1. *Беспамятнов Г. П., Кротов Ю. А.* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: справочник. Л.: Химия, 1985. 528 с.
2. *Хімія [Електронний ресурс]: методичні вказівки до вивчення дисципліни для слухачів Інституту післядипломної освіти спец. "Електротехнічні системи електроспоживання" / НТУУ "КПІ" ; уклад. А. П. Помиткін, Н. А. Гуц, В. М. Янкович.* Електронні текстові дані (1 файл: 1,18 Мбайт). Київ : НТУУ "КПІ", 2010. URL: <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/599>. Назва з екрана.
3. *Коровин Н. В.* Общая химия. М.: Высшая школа, 1998. 558с.
4. *Кофанова О.В., Помиткін А. П., Гуц Н. А.* Електрохімічні процеси поряд з нами [Електронний ресурс]: конспект лекцій з дисципліни "Урбоекологія" (на допомогу до першого змістового модуля) для студ. напряму підготов. 6.040106 "Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування" освітньо-кваліфікаційного рівня "бакалавр". Електронні текстові дані (1 файл: 4,67 Мбайт). Київ: НТУУ «КПІ», 2015. 56 с. URL: <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/11950>. Назва з екрана.
5. *Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой.* Л.: Химия, 1983. 232 с.
6. *Курс химии: ч. 2 [спец. для энергетич. вузов] / под ред. А. Ф. Алабышева.* М.: Химия, 1969. 198 с.
7. *Перепелиця О. П.* Властивості та екологічний вплив хімічних елементів: довідник. К. : Вентурі, 1997. 192 с.
8. *Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В.* Загальна та неорганічна хімія: у 2-х частинах; ч. 1. К.: Педагогічна преса, 2002. 520 с.
9. *Химия окружающей среды / под ред. Дж. О. М. Бокриса.* М. : Мир, 1983. 738 с.

ДОДАТКИ

Стандартні потенціали ϕ^0 деяких металевих електродів

Метал	Електродна реакція	ϕ^0 , В	Метал	Електродна реакція	ϕ^0 , В
Li	$\text{Li}^+ + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Li}^0$	-3,05	Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Cd}$	-0,40
K	$\text{K}^+ + \bar{e} \Leftrightarrow \text{K}$	-2,92	Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Co}$	-0,28
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Ba}$	-2,91	Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Ni}$	-0,25
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Ca}$	-2,87	Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Sn}$	-0,14
Na	$\text{Na}^+ + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Na}$	-2,71	Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Pb}$	-0,13
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Mg}$	-2,27	Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} \Leftrightarrow \text{Fe}$	-0,04
Be	$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Be}$	-1,85	H	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{H}_2$	0,0
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \Leftrightarrow \text{Al}$	-1,66	Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Cu}$	+0,34
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Ti}$	-1,63	Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Ag}$	+0,80
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Mn}$	-1,18	Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Hg}$	+0,85
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Zn}$	-0,76	Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Pt}$	+1,19
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \Leftrightarrow \text{Cr}$	-0,71	Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \Leftrightarrow \text{Au}$	+1,42
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Fe}$	-0,44			

**Стандартні електродні потенціали φ^0 деяких
окисно-відновних систем**

Електродна реакція Окиснена форма + e \Leftrightarrow відновлена форма	φ^0 , В
1	2
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \Leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \Leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,59
$\text{MnO}_4^- + 3e + 4\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69
$\text{MnO}_4^- + e \Leftrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \Leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e \Leftrightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0,13
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e \Leftrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e \Leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,78
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e \Leftrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e \Leftrightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,24
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e \Leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \Leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{OH}^-$	+0,89
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \Leftrightarrow \text{NO}_2^- + \text{OH}^-$	+0,01
$\text{HClO} + \text{H}^+ + e \Leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,49
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \Leftrightarrow \text{H}_2\text{S}$	+ 0,14
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \Leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e \Leftrightarrow \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e \Leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,31

Продовження таблиці Додатку 2

1	2
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,84
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,08
$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,53
$\text{Tl}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Tl}^{1+}$	+1,28
$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,84
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$2\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e \rightleftharpoons \text{CuI}$	+0,86
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e \rightleftharpoons \text{CuCl}$	+0,54
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0,40
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,78
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,63
$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,16
$\text{SO}_4^{2-} + 2e + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{S} + 2e \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,447
$\text{Ti}^{+3} + e \rightleftharpoons \text{Ti}^{+2}$	-0,37

Додаток 3**Основні типи акумуляторів**

Тип	Катод	Електроліт	Анод	Напруга, В
Марганцево-цинковий елемент	MnO_2	KOH	Zn	1,56
Марганцево-олов'яний елемент	MnO_2	KOH	Sn	1,65
Марганцево-магнієвий елемент	MnO_2	MgBr_2	Mg	2,00
Свинцево-цинковий елемент	PbO_2	H_2SO_4	Zn	2,55
Свинцево-кадмієвий елемент	PbO_2	H_2SO_4	Cd	2,42
Свинцево-хлорний елемент	PbO_2	HClO_4	Pb	1,92
Ртутно-цинковий елемент	HgO	KOH	Zn	1,36
Ртутно-кадмієвий елемент	HgO	KOH	Cd	1,92
Окисно-ртутно-олов'яний елемент	HgO	KOH	Sn	1,30
Хром-цинковий елемент	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	H_2SO_4	Zn	1,8–1,9
Примітка: (1 Вольт являє собою ЕРС, необхідну для того, щоб заряд у 1 Кулон придбав енергію в 1 Джоуль, тобто $1 \text{ В} = 1 \text{ Дж/Кл}$).				

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д.І.МЕНДЕЛЄВА

PERIODI	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	1 H 1,0079 Гідроген Водень								2 He 4,0026 Гелій		
2	3 Li 6,941 Літій	4 Be 9,0122 Берилій		5 C 12,011 Карбон Вуглець	6 N 14,007 Нітроген Азот	7 O 15,999 Оксиген Кисень	8 F 18,998 Флуор Фтор	9 Ne 20,179 Неон	10 Ne 20,179 Неон		
3	11 Na 22,990 Натрій	12 Mg 24,305 Магній	13 Al 26,982 Алюміній	14 Si 28,086 Силіцій	15 P 30,974 Фосфор	16 S 32,066 Сульфур Сірка	17 Cl 35,453 Хлор	18 Ar 39,948 Аргон	18 Ar 39,948 Аргон		
4	19 K 39,098 Калій	20 Ca 40,078 Кальцій	21 Sc 44,956 Сандій	22 Ti 47,88 Титан	23 V 50,942 Ванадій	24 Cr 51,996 Хром	25 Mn 54,938 Манган	26 Fe 55,847 Ферум Залізо	26 Fe 55,847 Ферум Залізо	27 Co 58,933 Кобальт	28 Ni 58,69 Нікол Нікель
5	37 Rb 85,468 Рубідій	38 Sr 87,62 Стронцій	39 Y 88,906 Ітрій	40 Zr 91,224 Цирконій	41 Nb 92,906 Ніобій	42 Mo 95,94 Молибден	43 Tc [99] Технецій	44 Ru 101,07 Рутеній	44 Ru 101,07 Рутеній	45 Rh 102,91 Родій	46 Pd 106,42 Паладій
6	55 Cs 132,91 Цезій	56 Ba 137,33 Барій	57 *La 138,91 Лантан	58 Ce 140,12 Церій	59 Pr 140,91 Прозеродим	60 Nd 144,24 Неодим	61 Pm [147] Прометій	62 Sm 150,36 Самарій	62 Sm 150,36 Самарій	63 Eu 151,96 Європій	64 Gd 157,25 Гадоліній
7	79 Au 196,97 Аурум Золото	80 Hg 200,59 Меркурій Ртуть	81 Tl 204,38 Талій	82 Pb 207,2 Свинець, оливо	83 Bi 208,98 Бісмут	84 Po [209] Полоній	85 At [210] Астат	86 Rn [222] Радон	86 Rn [222] Радон	87 Fr [223] Францій	88 Ra 226,03 Радій
8	87 Fr [223] Францій	88 Ra 226,03 Радій	89 *Ac [227] Актиній	90 Th 232,04 Торій	91 Pa [231] Протактиній	92 U 238,03 Уран	93 Np [237] Нептуній	94 Pu [244] Плутоній	94 Pu [244] Плутоній	95 Am [243] Америцій	96 Cm [247] Кюрій
9	91 Pa [231] Протактиній	92 U 238,03 Уран	93 Np [237] Нептуній	94 Pu [244] Плутоній	95 Am [243] Америцій	96 Cm [247] Кюрій	97 Bk [247] Берклій	98 Cf [251] Каліфорній	98 Cf [251] Каліфорній	99 Es [252] Ейнштейній	100 Fm [257] Фермій
10	93 Np [237] Нептуній	94 Pu [244] Плутоній	95 Am [243] Америцій	96 Cm [247] Кюрій	97 Bk [247] Берклій	98 Cf [251] Каліфорній	99 Es [252] Ейнштейній	100 Fm [257] Фермій	100 Fm [257] Фермій	101 Md [258] Менделєвій	102 No [259] Нобелій
11	95 Am [243] Америцій	96 Cm [247] Кюрій	97 Bk [247] Берклій	98 Cf [251] Каліфорній	99 Es [252] Ейнштейній	100 Fm [257] Фермій	101 Md [258] Менделєвій	102 No [259] Нобелій	102 No [259] Нобелій	103 Lr [260] Лоуренсій	104 Uu [261] Унунуній
12	97 Bk [247] Берклій	98 Cf [251] Каліфорній	99 Es [252] Ейнштейній	100 Fm [257] Фермій	101 Md [258] Менделєвій	102 No [259] Нобелій	103 Lr [260] Лоуренсій	104 Uu [261] Унунуній	104 Uu [261] Унунуній	105 Uub [262] Унунбій	106 Uut [263] Унунтрий
13	99 Es [252] Ейнштейній	100 Fm [257] Фермій	101 Md [258] Менделєвій	102 No [259] Нобелій	103 Lr [260] Лоуренсій	104 Uu [261] Унунуній	105 Uub [262] Унунбій	106 Uut [263] Унунтрий	106 Uut [263] Унунтрий	107 Uuq [264] Унунквадрий	108 Uuh [265] Унунхей
14	101 Md [258] Менделєвій	102 No [259] Нобелій	103 Lr [260] Лоуренсій	104 Uu [261] Унунуній	105 Uub [262] Унунбій	106 Uut [263] Унунтрий	107 Uuq [264] Унунквадрий	108 Uuh [265] Унунхей	108 Uuh [265] Унунхей	109 Uuo [266] Унуноксидий	110 Uuq [267] Унунсептій
15	103 Lr [260] Лоуренсій	104 Uu [261] Унунуній	105 Uub [262] Унунбій	106 Uut [263] Унунтрий	107 Uuq [264] Унунквадрий	108 Uuh [265] Унунхей	109 Uuo [266] Унуноксидий	110 Uuq [267] Унунсептій	110 Uuq [267] Унунсептій	111 Uuq [268] Унуноктій	112 Uuh [269] Унунхей
16	105 Uub [262] Унунбій	106 Uut [263] Унунтрий	107 Uuq [264] Унунквадрий	108 Uuh [265] Унунхей	109 Uuo [266] Унуноксидий	110 Uuq [267] Унунсептій	111 Uuo [268] Унуноксидий	112 Uuh [269] Унунхей	112 Uuh [269] Унунхей	113 Uuo [270] Унуноксидий	114 Uuh [271] Унунхей
17	107 Uuq [264] Унунквадрий	108 Uuh [265] Унунхей	109 Uuo [266] Унуноксидий	110 Uuq [267] Унунсептій	111 Uuo [268] Унуноксидий	112 Uuh [269] Унунхей	113 Uuo [270] Унуноксидий	114 Uuh [271] Унунхей	114 Uuh [271] Унунхей	115 Uuo [272] Унуноксидий	116 Uuh [273] Унунхей
18	109 Uuo [266] Унуноксидий	110 Uuq [267] Унунсептій	111 Uuo [268] Унуноксидий	112 Uuh [269] Унунхей	113 Uuo [270] Унуноксидий	114 Uuh [271] Унунхей	115 Uuo [272] Унуноксидий	116 Uuh [273] Унунхей	116 Uuh [273] Унунхей	117 Uuo [274] Унуноксидий	118 Uuh [275] Унунхей
19	111 Uuo [268] Унуноксидий	112 Uuh [269] Унунхей	113 Uuo [270] Унуноксидий	114 Uuh [271] Унунхей	115 Uuo [272] Унуноксидий	116 Uuh [273] Унунхей	117 Uuo [274] Унуноксидий	118 Uuh [275] Унунхей	118 Uuh [275] Унунхей	119 Uuo [276] Унуноксидий	120 Uuh [277] Унунхей
20	113 Uuo [270] Унуноксидий	114 Uuh [271] Унунхей	115 Uuo [272] Унуноксидий	116 Uuh [273] Унунхей	117 Uuo [274] Унуноксидий	118 Uuh [275] Унунхей	119 Uuo [276] Унуноксидий	120 Uuh [277] Унунхей	120 Uuh [277] Унунхей	121 Uuo [278] Унуноксидий	122 Uuh [279] Унунхей
21	115 Uuo [272] Унуноксидий	116 Uuh [273] Унунхей	117 Uuo [274] Унуноксидий	118 Uuh [275] Унунхей	119 Uuo [276] Унуноксидий	120 Uuh [277] Унунхей	121 Uuo [278] Унуноксидий	122 Uuh [279] Унунхей	122 Uuh [279] Унунхей	123 Uuo [280] Унуноксидий	124 Uuh [281] Унунхей
22	117 Uuo [274] Унуноксидий	118 Uuh [275] Унунхей	119 Uuo [276] Унуноксидий	120 Uuh [277] Унунхей	121 Uuo [278] Унуноксидий	122 Uuh [279] Унунхей	123 Uuo [280] Унуноксидий	124 Uuh [281] Унунхей	124 Uuh [281] Унунхей	125 Uuo [282] Унуноксидий	126 Uuh [283] Унунхей
23	119 Uuo [276] Унуноксидий	120 Uuh [277] Унунхей	121 Uuo [278] Унуноксидий	122 Uuh [279] Унунхей	123 Uuo [280] Унуноксидий	124 Uuh [281] Унунхей	125 Uuo [282] Унуноксидий	126 Uuh [283] Унунхей	126 Uuh [283] Унунхей	127 Uuo [284] Унуноксидий	128 Uuh [285] Унунхей
24	121 Uuo [278] Унуноксидий	122 Uuh [279] Унунхей	123 Uuo [280] Унуноксидий	124 Uuh [281] Унунхей	125 Uuo [282] Унуноксидий	126 Uuh [283] Унунхей	127 Uuo [284] Унуноксидий	128 Uuh [285] Унунхей	128 Uuh [285] Унунхей	129 Uuo [286] Унуноксидий	130 Uuh [287] Унунхей
25	123 Uuo [280] Унуноксидий	124 Uuh [281] Унунхей	125 Uuo [282] Унуноксидий	126 Uuh [283] Унунхей	127 Uuo [284] Унуноксидий	128 Uuh [285] Унунхей	129 Uuo [286] Унуноксидий	130 Uuh [287] Унунхей	130 Uuh [287] Унунхей	131 Uuo [288] Унуноксидий	132 Uuh [289] Унунхей
26	125 Uuo [282] Унуноксидий	126 Uuh [283] Унунхей	127 Uuo [284] Унуноксидий	128 Uuh [285] Унунхей	129 Uuo [286] Унуноксидий	130 Uuh [287] Унунхей	131 Uuo [288] Унуноксидий	132 Uuh [289] Унунхей	132 Uuh [289] Унунхей	133 Uuo [290] Унуноксидий	134 Uuh [291] Унунхей
27	127 Uuo [284] Унуноксидий	128 Uuh [285] Унунхей	129 Uuo [286] Унуноксидий	130 Uuh [287] Унунхей	131 Uuo [288] Унуноксидий	132 Uuh [289] Унунхей	133 Uuo [290] Унуноксидий	134 Uuh [291] Унунхей	134 Uuh [291] Унунхей	135 Uuo [292] Унуноксидий	136 Uuh [293] Унунхей
28	129 Uuo [286] Унуноксидий	130 Uuh [287] Унунхей	131 Uuo [288] Унуноксидий	132 Uuh [289] Унунхей	133 Uuo [290] Унуноксидий	134 Uuh [291] Унунхей	135 Uuo [292] Унуноксидий	136 Uuh [293] Унунхей	136 Uuh [293] Унунхей	137 Uuo [294] Унуноксидий	138 Uuh [295] Унунхей
29	131 Uuo [288] Унуноксидий	132 Uuh [289] Унунхей	133 Uuo [290] Унуноксидий	134 Uuh [291] Унунхей	135 Uuo [292] Унуноксидий	136 Uuh [293] Унунхей	137 Uuo [294] Унуноксидий	138 Uuh [295] Унунхей	138 Uuh [295] Унунхей	139 Uuo [296] Унуноксидий	140 Uuh [297] Унунхей
30	133 Uuo [290] Унуноксидий	134 Uuh [291] Унунхей	135 Uuo [292] Унуноксидий	136 Uuh [293] Унунхей	137 Uuo [294] Унуноксидий	138 Uuh [295] Унунхей	139 Uuo [296] Унуноксидий	140 Uuh [297] Унунхей	140 Uuh [297] Унунхей	141 Uuo [298] Унуноксидий	142 Uuh [299] Унунхей
31	135 Uuo [292] Унуноксидий	136 Uuh [293] Унунхей	137 Uuo [294] Унуноксидий	138 Uuh [295] Унунхей	139 Uuo [296] Унуноксидий	140 Uuh [297] Унунхей	141 Uuo [298] Унуноксидий	142 Uuh [299] Унунхей	142 Uuh [299] Унунхей	143 Uuo [300] Унуноксидий	144 Uuh [301] Унунхей
32	137 Uuo [294] Унуноксидий	138 Uuh [295] Унунхей	139 Uuo [296] Унуноксидий	140 Uuh [297] Унунхей	141 Uuo [298] Унуноксидий	142 Uuh [299] Унунхей	143 Uuo [300] Унуноксидий	144 Uuh [301] Унунхей	144 Uuh [301] Унунхей	145 Uuo [302] Унуноксидий	146 Uuh [303] Унунхей
33	139 Uuo [296] Унуноксидий	140 Uuh [297] Унунхей	141 Uuo [298] Унуноксидий	142 Uuh [299] Унунхей	143 Uuo [300] Унуноксидий	144 Uuh [301] Унунхей	145 Uuo [302] Унуноксидий	146 Uuh [303] Унунхей	146 Uuh [303] Унунхей	147 Uuo [304] Унуноксидий	148 Uuh [305] Унунхей
34	141 Uuo [298] Унуноксидий	142 Uuh [299] Унунхей	143 Uuo [300] Унуноксидий	144 Uuh [301] Унунхей	145 Uuo [302] Унуноксидий	146 Uuh [303] Унунхей	147 Uuo [304] Унуноксидий	148 Uuh [305] Унунхей	148 Uuh [305] Унунхей	149 Uuo [306] Унуноксидий	150 Uuh [307] Унунхей
35	143 Uuo [300] Унуноксидий	144 Uuh [301] Унунхей	145 Uuo [302] Унуноксидий	146 Uuh [303] Унунхей	147 Uuo [304] Унуноксидий	148 Uuh [305] Унунхей	149 Uuo [306] Унуноксидий	150 Uuh [307] Унунхей	150 Uuh [307] Унунхей	151 Uuo [308] Унуноксидий	152 Uuh [309] Унунхей
36	145 Uuo [302] Унуноксидий	146 Uuh [303] Унунхей	147 Uuo [304] Унуноксидий	148 Uuh [305] Унунхей	149 Uuo [306] Унуноксидий	150 Uuh [307] Унунхей	151 Uuo [308] Унуноксидий	152 Uuh [309] Унунхей	152 Uuh [309] Унунхей	153 Uuo [310] Унуноксидий	154 Uuh [311] Унунхей
37	147 Uuo [304] Унуноксидий	148 Uuh [305] Унунхей	149 Uuo [306] Унуноксидий	150 Uuh [307] Унунхей	151 Uuo [308] Унуноксидий	152 Uuh [309] Унунхей	153 Uuo [310] Унуноксидий	154 Uuh [311] Унунхей	154 Uuh [311] Унунхей	155 Uuo [312] Унуноксидий	156 Uuh [313] Унунхей
38	149 Uuo [306] Унуноксидий	150 Uuh [307] Унунхей	151 Uuo [308] Унуноксидий	152 Uuh [309] Унунхей	153 Uuo [310] Унуноксидий	154 Uuh [311] Унунхей	155 Uuo [312] Унуноксидий	156 Uuh [313] Унунхей	156 Uuh [313] Унунхей	157 Uuo [314] Унуноксидий	158 Uuh [315] Унунхей
39	151 Uuo [308] Унуноксидий	152 Uuh [309] Унунхей	153 Uuo [310] Унуноксидий	154 Uuh [311] Унунхей	155 Uuo [312] Унуноксидий	156 Uuh [313] Унунхей	157 Uuo [314] Унуноксидий	158 Uuh [315] Унунхей	158 Uuh [315] Унунхей	159 Uuo [316] Унуноксидий	160 Uuh [317] Унунхей
40	153 Uuo [310] Унуноксидий	154 Uuh [311] Унунхей	155 Uuo [312] Унуноксидий	156 Uuh [313] Унунхей	157 Uuo [314] Унуноксидий	158 Uuh [315] Унунхей	159 Uuo [316] Унуноксидий	160 Uuh [317] Унунхей	160 Uuh [317] Унунхей	161 Uuo [318] Унуноксидий	162 Uuh [319] Унунхей
41	155 Uuo [312] Унуноксидий	156 Uuh [313] Унунхей	157 Uuo [314] Унуноксидий	158 Uuh [315] Унунхей	159 Uuo [316] Унуноксидий	160 Uuh [317] Унунхей	161 Uuo [318] Унуноксидий	162 Uuh [319] Унунхей	162 Uuh [319] Унунхей	163 Uuo [320] Унуноксидий	164 Uuh [321] Унунхей
42	157 Uuo [314] Унуноксидий	158 Uuh [315] Унунхей	159 Uuo [316] Унуноксидий	160 Uuh [317] Унунхей	161 Uuo [318] Унуноксидий	162 Uuh [319] Унунхей	163 Uuo [320] Унуноксидий				